

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
FERNANDA MATTIODA

INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO E FORTIFICAÇÃO DO
TRIGO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA

CURITIBA
2018

FERNANDA MATTIODA

INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO E FORTIFICAÇÃO DO
TRIGO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos, no curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Maria Matos Jorge
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M444i

Mattioda, Fernanda

Intensificação do processo de hidratação e fortificação do trigo mediante operação periódica [recurso eletrônico] / Fernanda Mattioda. – Curitiba, 2018.

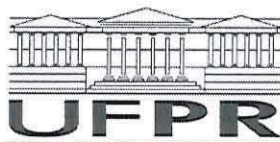
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018.

Orientador: Regina Maria Matos Jorge – Coorientador: Luiz Mário de Matos Jorge.

1. Trigo. 2. Hidratação. 3. Produtos agrícolas – Processamento. 4. Difusão. 5. Termodinâmica. 6. Zinco. I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Jorge, Luiz Mário de Matos. IV. Título.

CDD: 633.1

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **FERNANDA MATTIODA** intitulada: **INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO E FORTIFICAÇÃO DO TRIGO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 12 de Novembro de 2018.

REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora

CRISTIANE VIEIRA HELM

Avaliador Externo

ARION ZANDONÁ FILHO

Avaliador Externo

VITOR RENAN DA SILVA

Avaliador Interno

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Avaliador Externo

Dedico este trabalho a meus pais,
Nando e Carmem, meu irmão Ricardo
e meu esposo Cristiano.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Senhor Deus, por todas as bênçãos que tem me proporcionado, pelo seu amor e força necessários para trilhar este caminho e por me guiar sempre.

Agradeço aos meus pais, irmão, marido, pelo apoio, compreensão e ensinamentos, e em alguns momentos, paciência.

Aos meus orientadores, Prof^a. Regina Maria Matos Jorge e Prof. Luiz Mário de Matos Jorge, por toda atenção, sabedoria, compreensão, e principalmente pelas conversas que em todos os momentos eram para o meu crescimento profissional e permitiram a finalização deste trabalho.

Agradeço aos professores, membros pertencentes à banca avaliadora, por contribuírem na discussão e no enriquecimento deste trabalho.

Gratifico aos colegas e amigos de laboratório, em especial ao grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados – LEPSP, pela amizade e convivência neste período.

Agradeço às Cooperativas Castrolanda e Agrária pela doação de amostras e ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas – LAMAQ (UTFPR).

À UFPR e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pela realização desta pesquisa.

Por fim, e não menos importante, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

RESUMO

O trigo é o terceiro cereal mais produzido no mundo, considerado uma das principais fontes alimentares da humanidade. Diante da representatividade mundial do trigo, estudos voltados para o processamento do grão e a investigação dos aspectos nutricionais durante o processo, se tornam interessantes. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi estudar a hidratação e a fortificação do trigo, mediante operação isotérmica e periódica. Para alcançar esse objetivo, o trabalho foi dividido em quatro capítulos: Revisão de literatura; Estudo cinético e modelagem matemática da hidratação do trigo; Intensificação da hidratação por operação periódica; Fortificação do trigo na hidratação isotérmica e periódica. O **CAPÍTULO 1** consistiu de uma revisão de literatura que apresentou informações sobre o trigo, como composição, estrutura e processo. Além disso, forneceu informações relevantes das técnicas empregadas para intensificação do processo de hidratação de grãos, bem como o aspecto nutricional desta etapa do processo. Por fim, revisou a modelagem matemática como ferramenta para descrever fenômenos de transferência de massa e difusão, no estudo da hidratação e fortificação de grãos. A partir do levantamento bibliográfico, observou-se que a hidratação de trigo vem sendo explorada ao longo dos anos. No entanto, o estudo desenvolvido, apresentado no **CAPÍTULO 2** apresentou informações pioneiras sobre a hidratação de trigo, como análises morfológicas da estrutura do amido do grão submetido à hidratação; análise da dinâmica da absorção de água, a partir de um agente traçador (corante); e estimativa das propriedades termodinâmicas envolvidas no processo. Durante a hidratação, houve aumento no tamanho dos grânulos de amido. Porém, a gelatinização parcial foi observada apenas à 60°C. A hidratação com agente traçador indicou que a água difundiu para o interior do grão através da micrópila e depois pelo pericarpo do grão, por capilaridade. E por fim, a estimativa das propriedades termodinâmicas sugeriu que o processo de hidratação de trigo é endotérmico, não espontâneo e dependente da temperatura. Por sua vez, no **CAPÍTULO 3** a operação periódica foi investigada como técnica de intensificação do processo de hidratação do trigo. O principal objetivo foi comparar a eficiência da hidratação isotérmica (22°C, 30°C e 40°C) com a hidratação periódica (amplitude de 10°C e 20°C), a partir do ajuste matemático de modelos cinéticos. Dentre os modelos cinéticos que foram ajustados, o modelo de difusão generalizado apresentou o melhor ajuste com desvio máximo de 7%. Os resultados obtidos comprovaram que a operação periódica é uma estratégia promissora para a intensificação do processo de hidratação, uma vez que aumentou a taxa de transferência de massa de 18% e 26%, dependendo da condição da hidratação, além de reduzir o tempo de hidratação em 33%. Por fim, no **CAPÍTULO 4** foi explorado o aspecto nutricional da hidratação do trigo, em relação ao Zinco. A partir deste estudo, constatou-se uma perda média de Zn de 33% em grãos de trigo hidratados em água pura, em condição isotérmica e periódica. Com a fortificação do trigo, com Zn, durante a hidratação, foi possível aumentar o conteúdo de Zn no grão de 8 a 9 vezes. Além disso, o perfil de incorporação do Zn no trigo foi satisfatoriamente representado pelo modelo de difusão. A partir dos resultados obtidos nessa tese, concluiu-se que a hidratação do trigo pode ser intensificada com a operação periódica e a fortificação com Zn, no processo, se torna uma opção vantajosa para a valorização nutricional do grão.

Palavras-chave: Hidratação de grãos. Cereais. Intensificação de processo. Modelagem matemática. Modelo de Peleg. Modelo de difusão. Propriedades termodinâmicas. Operação periódica. Fortificação de grãos. Zinco.

ABSTRACT

Wheat is the third most produced cereal in the world, considered one of the main food sources of humanity. In view of the global representativeness of wheat, studies on grain processing and the investigation of nutritional aspects during the process become interesting. Therefore, the objective of this work was to study the hydration and fortification of wheat, by means of isothermal and periodic operation. To reach this goal, the work was divided into four chapters: Literature review; Kinetic study and mathematical modeling of wheat hydration; Intensification of hydration by periodic operation; Fortification of wheat in isothermal and periodic hydration. The **CHAPTER 1** consisted of a literature review that presented information about wheat, such as composition, structure and process. In addition, it provided relevant information on the techniques employed to intensify the grain hydration process as well as the nutritional aspect of this process step. Finally, he reviewed mathematical modeling as a tool to describe mass transfer and diffusion phenomena in the study of hydration and fortification of grains. From the bibliographical survey, it was observed that the hydration of wheat has been explored over the years. However, the study developed, presented in **CHAPTER 2** presented pioneering information on the hydration of wheat, as morphological analyzes of the starch structure of the grain submitted to hydration; analysis of the dynamics of water absorption, from a tracer agent (dye); and estimation of the thermodynamic properties involved in the process. During hydration, there was an increase in the size of the starch granules. However, partial gelatinization was observed only at 60 ° C. Hydration with tracer agent indicated that the water diffused into the grain through the micropyle and then through the grain pericarp by capillarity. Finally, the estimation of the thermodynamic properties suggested that the wheat hydration process is endothermic, non-spontaneous and temperature dependent. In turn, in **CHAPTER 3** the periodic operation was investigated as a technique to intensify the process of hydration of wheat. The main objective was to compare the efficiency of isothermal hydration (22°C, 30°C and 40°C) with periodic hydration (amplitude of 10°C and 20°C), from the mathematical adjustment of kinetic models. Among the kinetic models that were adjusted, the generalized diffusion model presented the best fit with maximum deviation of 7%. The results obtained showed that the periodic operation is a promising strategy for the intensification of the hydration process, since it increased the mass transfer rate of 18% and 26%, depending on the hydration condition, besides reducing the hydration time in 33%. Finally, in **CHAPTER 4** the nutritional aspect of the hydration of the wheat was explored, in relation to Zinc. From this study, an average Zn loss of 33% was found in wheat grains hydrated in pure water, in an isothermal and periodic condition. With the fortification of wheat with Zn during hydration, it was possible to increase the Zn content in the grain 8 to 9 times. In addition, the Zn incorporation profile in wheat was satisfactorily represented by the diffusion model. From the results obtained in this thesis, it was concluded that the hydration of the wheat can be intensified with the periodic operation and the fortification with Zn in the process, becomes an advantageous option for the nutritional valorization of the grain.

Keywords: Grains hydration. Cereals. Process Intensification. Mathematical modeling. Peleg model. Diffusion model. Thermodynamic properties. Periodic operation. Grains fortification. Zinc.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

FIGURA 1.1	- CORTE LONGITUDINAL E TRANSVERSAL DO GRÃO DE TRIGO.....	23
FIGURA 1.2	- ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO TRIGO.....	25
FIGURA 1.3	- MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DO BANHO TERMOSTÁTICO DA HIDRATAÇÃO PERIÓDICA, COM AMPLITUDES DE 10°C E 20°C E PERÍODOS DE 40 E 30 MINUTOS.....	33
FIGURA 1.4	- PERDA DE SÓLIDOS DO GRÃO DE BICO DURANTE A HIDRATAÇÃO.....	33
FIGURA 1.5	- RELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE PERDA DE SÓLIDOS E CONDUTIVIDADE.....	34

CAPÍTULO 2: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DO TRIGO

FIGURA 2.1	- COMPORTAMENTO CINÉTICO (UMIDADE) EM GRÃOS DE TRIGO EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS (30°C - 60°C), DURANTE 600 MIN.....	51
FIGURA 2.2	- MICROGRAFIA DO AMIDO DE TRIGO (A). MICROGRAFIA (SEÇÃO TRANSVERSAL) DO GRÃO <i>IN NATURA</i> COM AMPLIAÇÃO DE 100X (B) E 500X (C), E DOS GRÃOS HIDRATADOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS: 30°C (D), 40°C (E), 50°C (F) E 60°C (G); DURANTE 600 MIN (COM AMPLIAÇÃO DE 500X).....	53
FIGURA 2.3	- MICROGRAFIA DO CORTE LONGITUDINAL DO TRIGO <i>IN NATURA</i> (AUMENTO DE 100×) E COMPORTAMENTO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA DURANTE A HIDRATAÇÃO COM CORANTE AZUL DE METILENO À 50°C.....	55
FIGURA 2.4	- PREVISÃO DOS MODELOS DE PELEG (A) E OMOTO-	

	JORGE NA HIDRATAÇÃO DE TRIGO (30°-60°C), DURANTE 600 MIN.....	56
FIGURA 2.5	- PREVISÃO DOS MODELOS GENERALIZADOS DE PELEG (A) E OMOTO-JORGE NA HIDRATAÇÃO DE TRIGO (30°-60°C), DURANTE 600 MIN.....	60
FIGURA 2.6	- DESVIO DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG NA HIDRATAÇÃO DE TRIGO.....	61

CAPÍTULO 3: INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA

FIGURA 3.1	- REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA OPERAÇÃO PERIÓDICA A 30°C, COM 10° DE AMPLITUDE E PERÍODO DE 30 MINUTOS, DURANTE 360 MINUTOS.	69
FIGURA 3.2	- MICROGRAFIA DO GRÃO DE TRIGO <i>IN NATURA</i> EM SEÇÃO TRANSVERSAL COM AUMENTO DE 100 × (A) E COM AUMENTO DE 500 × (B, C). MICROGRAFIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE TRIGO COM AUMENTO DE 2000 × (D). CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA NO GRÃO DE TRIGO EM ISOTÉRMICA E PERIÓDICA POR 360 MINUTOS, COM MICROGRAFIA DOS GRÃOS HIDRATADOS (E, F, G).....	75
FIGURA 3.3	- UMIDADE EXPERIMENTAL DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA, E AJUSTE DOS MODELOS DE PELEG E DIFUSÃO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA (10°C E 20°C DE AMPLITUDE) PARA AS TEMPERATURAS DE 22°C (A, B), 30°C (C, D) E 40°C (E, F), DURANTE 360 MINUTOS.....	78
FIGURA 3.4	- PREVISÃO DO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA NAS TEMPERATURAS DE 22°C (A), 30°C (B) E 40°C (C), DURANTE 360 MINUTOS.....	83
FIGURA 3.5	- DESVIO DO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO NA	84

CAPÍTULO 4: FORTIFICAÇÃO DO TRIGO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA

FIGURA 4.1	- MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DA ÁGUA DO BANHO TERMOSTÁTICO PARA HIDRATAÇÃO PERIÓDICA, COM AMPLITUDE DE 20°C E PERÍODO DE 30 MIN.....	92
FIGURA 4.2	- MORFOLOGIA DO GRÃO DE TRIGO <i>IN NATURA</i> , PARA DEMONSTRAÇÃO DA DIVISÃO EM QUADRANTES (B) E OS PONTOS ANALISADOS POR EDS (C).....	96
FIGURA 4.3	- PERDA DE ZN NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA, POR 6 HORAS.....	97
FIGURA 4.4	- COMPORTAMENTO CINÉTICO DA ÁGUA (A) E DO ZINCO (B) NO GRÃO DE TRIGO DURANTE A HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA, COM E SEM SOLUÇÃO DE $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, DURANTE 360 MINUTOS.....	98
FIGURA 4.5	- ESPECTRO RAMAN DO TRIGO <i>IN NATURA</i> , HIDRATADO E FORTIFICADO À 30°C.....	100
FIGURA 4.6	- PREVISÃO DO MODELO DE DIFUSÃO PARA UMIDADE (A) E ZN (B) NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA, DURANTE 360 MINUTOS.....	102
FIGURA 4.7	- ANÁLISE DE ZN NO TRIGO HIDRATADO EM SOLUÇÃO DE $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (57,1G/100 ML DE ÁGUA) POR 0 HORAS (B), 2,5 HORAS (C) E 6 HORAS (D).....	105

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

QUADRO 1.1	- PESQUISAS SOBRE A HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE TRIGO.....	28
QUADRO 1.2	- TECNOLOGIA E TÉCNICAS ESTUDADAS NOS ÚLTIMOS 20 ANOS PARA MELHORAR O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS.....	30
QUADRO 1.3	- MODELOS MATEMÁTICOS MAIS UTILIZADOS NA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS.....	37

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DO TRIGO

TABELA 2.1 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG (K_1 E K_2) OMOTO-JORGE (K_s) EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS DE HIDRATAÇÃO (30°C - 60°C).....	57
TABELA 2.2 - ANÁLISE DO AJUSTE (P E RMSE) DOS MODELOS GENERALIZADOS DE PELEG E OMOTO-JORGE.....	60

CAPÍTULO 3: INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA

TABELA 3.1 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG (K_1 E K_2) E MODELO DE DIFUSÃO (D) NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DO TRIGO.....	79
TABELA 3.2 - ANÁLISE DO AJUSTE (P E RMSE) DOS MODELOS GENERALIZADOS DE PELEG E DIFUSÃO, NAS HIDRATAÇÕES ISOTÉRMICAS E PERIÓDICAS DO TRIGO..	71
TABELA 3.3 - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DE TRIGO.....	85

CAPÍTULO 4: FORTIFICAÇÃO DO TRIGO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA

TABELA 4.1 - DIFUSIVIDADE (D) DA UMIDADE E DO ZN, ANÁLISE DO AJUSTE (P E RMSE) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2) DAS HIDRATAÇÕES ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DO TRIGO, IMERSOS EM ÁGUA PURA E SOLUÇÃO DE $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	103
--	-----

LISTA DE SÍMBOLOS

k_1	- Taxa de transferência de massa (min.% ⁻¹)
k_2	- Capacidade máxima de absorção de água (% ⁻¹)
$U(t)$	- Umidade em função do tempo (%)
U_0	- Umidade inicial (%)
U_e	- Umidade de equilíbrio (%)
k_s	- Coeficiente de transferência de massa (cm/min)
ρ_{A0}	- Concentração de água no grão no tempo inicial (g/mL)
ρ_{Aeq}	- Concentração de água no grão equilíbrio (g/mL)
$\rho_A(t)$	- Concentração de água no grão em função do tempo (g/mL)
R^2	- Coeficiente de determinação
D	- Coeficiente de difusão (m ² /s)
ρ_g	- Densidade do grão de trigo
T_0	- Temperatura inicial de gelatinização (°C)
T_p	- Temperatura de pico de gelatinização (°C)
T_f	- Temperatura final de gelatinização (°C)
ΔH_g	- Entalpia de gelatinização (J/g)
P	- Erro médio relativo (%)
RMSE	- Raiz quadrada do erro médio (%)
E_a	- Energia de ativação (kJ/mol)
R	- Constante universal dos gases (8.314 J/mol K)
T	- Temperatura (K)
ΔH	- Entalpia (kJ/mol)
ΔS	- Entropia (kJ/molK)
ΔG	- Energia livre de Gibbs (kJ/mol)
ISO-22	- Hidratação isotérmica à 22°C
ISO-30	- Hidratação isotérmica à 30°C
ISO-40	- Hidratação isotérmica à 40°C
P22-A10	- Hidratação periódica à 22°C com amplitude de 10°C
P30-A10	- Hidratação periódica à 30°C com amplitude de 10°C
P40-A10	- Hidratação periódica à 40°C com amplitude de 10°C
P22-A17	- Hidratação periódica à 22°C com amplitude de 17°C
P30-A20	- Hidratação periódica à 30°C com amplitude de 20°C
P40-A10	- Hidratação periódica à 40°C com amplitude de 20°C
ISO-Zn	- Hidratação isotérmica à 30°C com solução de Zn
P30A20-Zn	- Hidratação periódica à 30°C com amplitude de 20°C, em solução de Zn

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
OBJETIVO GERAL	17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA	19
1.1 INTRODUÇÃO	20
1.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
1.3 O TRIGO.....	21
1.3.1 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DO GRÃO	22
1.3.2 PROCESSAMENTO DO TRIGO	24
1.4 HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE TRIGO.....	27
1.4.1 INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.....	29
1.4.1.1 Intensificação da hidratação por operação periódica	32
1.4.2 ASPECTOS NUTRICIONAIS DA HIDRATAÇÃO	34
1.4.2.1 Fortificação no processo de hidratação	37
1.5 MODELAGEM MATEMÁTICA	38
1.6 CONCLUSÕES.....	40
CAPÍTULO 2: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DO TRIGO	42
2.1 INTRODUÇÃO	43
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
2.2.1 EXTRAÇÃO DO AMIDO	45
2.2.2 TESTES DE HIDRATAÇÃO.....	46
2.2.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO AMIDO DE TRIGO	46
2.2.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO AMIDO E DO GRÃO DE TRIGO	47
2.2.5 COMPORTAMENTO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA NO TRIGO.....	47
2.2.5 MODELOS MATEMÁTICOS	47
2.2.5.1 Modelo de Peleg.....	47
2.2.5.2 Modelo Omoto-Jorge	48

2.2.5.3 Análise do ajuste dos modelos matemáticos	49
2.2.6 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	49
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
2.3.1 CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS.....	50
2.3.2 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO.....	52
2.3.3 COMPORTAMENTO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	54
2.3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA	56
2.3.3.1 Parâmetros dos modelos.....	56
2.3.3.2 Modelos generalizados.....	58
2.3.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	61
2.4 CONCLUSÕES.....	63

CAPÍTULO 3: INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA

3.1 INTRODUÇÃO	65
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.2.1 AMOSTRAS.....	67
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO AMIDO E DO GRÃO DE TRIGO	67
3.2.3 TESTES DE HIDRATAÇÃO.....	68
3.2.4 MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO	70
3.2.4.1 Modelo de Peleg.....	71
3.2.4.2 Modelo de difusão.....	71
3.2.4.3 Análise do ajuste de modelos matemáticos.....	73
3.2.5 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	73
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
3.3.1 CINÉTICA DA ABSORÇÃO DE ÁGUA	74
3.3.2 PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG E DIFUSÃO	77
3.3.3 MODELOS GENERALIZADOS.....	82
3.3.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	85
3.4 CONCLUSÕES.....	86

CAPÍTULO 4: FORTIFICAÇÃO DO TRIGO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA

RESUMO.....	89
4.1 INTRODUÇÃO	89
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	91
4.2.1 AMOSTRAS.....	91
4.2.2 TESTES DE HIDRATAÇÃO.....	91
4.2.3 DETERMINAÇÃO DE CONTEÚDO DE ZINCO ABSORVIDO NO GRÃO	93
4.2.4 DIFUSIVIDADE DA ÁGUA E DO ZINCO NO TRIGO.....	94
4.2.5 COMPORTAMENTO DE ABSORÇÃO DE ZINCO NO TRIGO	95
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	97
4.3.1 COMPORTAMENTO CINÉTICO DA ÁGUA E ZN NO TRIGO	97
4.3.2 DIFUSIVIDADE DA ÁGUA E ZN NO TRIGO	101
4.4 CONCLUSÕES.....	106
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	107
PRODUÇÕES VINCULADAS.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

INTRODUÇÃO

O trigo está entre os três cereais mais produzidos mundialmente. China e Índia lideram a produção de trigo, com aproximadamente 30% e 22% da produção mundial, respectivamente (USDA, 2017). No Brasil, a produção de trigo predomina do estado do Paraná, com participação de 52,2% do total produzido em 2017 (IBGE, 2018).

Considerado uma das principais fontes alimentares da humanidade, o trigo é composto de 77% a 87% de carboidrato, 15% de proteína, 1,5% a 2% de lipídios e 1,5% a 2% de vitaminas e minerais. Os produtos obtidos do beneficiamento industrial do trigo são as farinhas, farelo (pericarpo), gérmen, flocos de trigo e trigo pré-gelatinizado. Para obtenção de todos esses produtos, a hidratação é uma etapa essencial e as características dessa etapa no processamento do trigo são muito importantes. Assim como o trigo, vários outros grãos são hidratados na indústria, como arroz, cevada, milho e grão de bico, o que torna necessário e relevante o estudo dessa operação.

Diante da importância da hidratação no processamento industrial de grãos, inúmeras pesquisas estão voltadas para a dinâmica da absorção de água no grão. Além disso, a intensificação da hidratação tem sido foco de estudos, com o uso de novas técnicas ou tecnologias para acelerar este processo, como o uso de altas temperaturas, pressão, ultrassom, operação intermitente e operação periódica. A operação periódica é uma técnica inovadora, empregada para melhorar o desempenho da hidratação de grãos. Todavia, ainda é pouco explorada, seja na área da pesquisa científica, como também na industrial.

São de grande interesse, tanto de pesquisadores como das indústrias, os estudos de novas técnicas para intensificar a hidratação. Porém, também é importante averiguar aspectos nutricionais, que em muitas situações são desconhecidos. Sendo assim, é muito importante analisar os nutrientes que são perdidos durante a hidratação, e a partir disso propor novas estratégias, como a fortificação, que nada mais é que a introdução de compostos de interesse no grão.

Diante do exposto, essa tese de doutorado foi dividida em 4 capítulos. O **CAPÍTULO 1** apresenta a revisão bibliográfica sobre a hidratação de trigo, intensificação do processo de hidratação, e por fim, a importância de se investigar a perda de nutrientes durante a hidratação, propondo a fortificação durante a imersão. No **CAPÍTULO 2**, foi investigada a hidratação de grãos de trigo em diferentes condições térmicas, o que inclui investigar o comportamento da absorção de água no trigo. Além

disso, modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de hidratação e propriedades termodinâmicas do processo foram estimadas. Já no **CAPÍTULO 3**, foi apresentada uma técnica para intensificar o processo de hidratação de grãos, a operação periódica. Parâmetros do modelo de difusão (D) e do modelo de Peleg (k_1 e k_2) são usados para comparar as hidratações isotérmica e periódica. E por fim, no **CAPÍTULO 4** foi apresentada a investigação da liberação do Zinco durante a hidratação e estudada a fortificação do grão com esse mineral.

OBJETIVO GERAL

Avaliar a hidratação e a fortificação de grãos de trigo em condição isotérmica e periódica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

CAPÍTULO 1

- Revisar o processamento do trigo, com foco na etapa de hidratação;
- Identificar as novas técnicas e tecnologias para intensificar o processo de hidratação de grãos;
- Analisar os trabalhos que estudaram a perda de sólidos durante a hidratação;
- Buscar trabalhos que estudem a fortificação de cereais com minerais;
- Pesquisar modelos matemáticos usados na hidratação de grãos.

CAPÍTULO 2

- Analisar a cinética da hidratação do trigo em diferentes temperaturas;
- Avaliar as características do amido durante a hidratação, a partir das propriedades térmicas e morfológicas;
- Identificar os principais mecanismos de hidratação, por meio de um agente traçador, o corante azul de metileno;
- Ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais da hidratação, a fim de determinar os parâmetros dos modelos relacionados à taxa de transferência de massa;

- Estimar as propriedades termodinâmicas da hidratação (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs).

CAPÍTULO 3

- Analisar a cinética da hidratação isotérmica e periódica;
- Identificar as alterações morfológicas na estrutura do grão hidratado por operação periódica;
- Ajustar o modelo de Peleg e modelo de difusão aos dados experimentais das hidratações;
- Realizar um estudo comparativo entre a hidratação isotérmica e periódica, com base na cinética e nos parâmetros dos modelos matemáticos;
- Obter os modelos generalizados dos modelos matemáticos de Peleg e difusão;
- Estimar as propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) do processo de hidratação isotérmica e periódica de trigo.

CAPÍTULO 4

- Investigar a perda de Zn durante a hidratação isotérmica e periódica;
- Analisar a cinética de absorção de água e Zn no trigo mediante a hidratação isotérmica e periódica;
- Identificar as alterações químicas do trigo submetido à hidratação e fortificação com Zn, utilizando a espectroscopia Raman;
- Ajustar o modelo de Difusão aos dados experimentais de absorção de água e zinco no grão, a fim de verificar o ajuste e determinar o coeficiente de difusão (D);
- Realizar um estudo comparativo de ganho de umidade e de Zinco durante a hidratação isotérmica e periódica.

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

RESUMO

O trigo é o terceiro cereal mais produzido no mundo e apresenta grande importância na alimentação mundial. A hidratação é uma das etapas mais importantes do beneficiamento do trigo e de outros grãos, sendo assim este capítulo apresenta uma revisão de literatura com inúmeros trabalhos que buscam intensificar a hidratação, e destaca uma técnica inovadora e que, até o momento, foi pouco explorada, a operação periódica. Além disso, este capítulo aponta que o aspecto nutricional da hidratação foi pouco investigado nos trabalhos anteriores, tendo em vista que a maioria dos trabalhos não analisa os nutrientes que foram liberados durante o processo de hidratação. Mas esse estudo já apresenta a fortificação de grãos como uma alternativa para a valorização nutricional dos grãos, que pode ser realizada na própria etapa de hidratação. Por fim, a revisão de literatura apresenta a modelagem matemática, não só como ferramenta útil para descrever o fenômeno de absorção de água, mas também para descrever o fenômeno de absorção de minerais, como em estudo de fortificação de grãos. Sendo assim, esta revisão proporciona informações relevantes para pesquisadores e indústrias interessadas em intensificar o processo de hidratação de grãos e garantir o valor nutricional do produto.

1.1 INTRODUÇÃO

Formado basicamente por pericarpo, endosperma e gérmen, o trigo possui grande importância na alimentação humana, através da produção de farinha de trigo e aplicação em pães, massas, biscoitos ou bolos.

Na indústria, o trigo é submetido ao acondicionamento, etapa que consiste na adição de água no grão, com o principal objetivo de obter uma separação eficiente do farelo e endosperma, na moagem. (EL-DASH, CAMARGO e DIAZ, 1982). Assim como o trigo, outros tipos de grãos passam pela etapa de hidratação, sendo assim, diversos trabalhos estudam a hidratação de grãos como arroz (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018), milho (MARQUES, JORGE, JORGE, 2016), cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014), grão de bico (PRASAD, VAIRAGAR, BERA, 2010), feijão (OLIVEIRA et al., 2013), sorgo (MIANO, IBARZ, AUGUSTO, 2017) e gergelim (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009).

A maioria dos trabalhos com hidratação de grãos avalia: a cinética da absorção de umidade no grão; os mecanismos de absorção de água (MIANO, GARCÍA, AUGUSTO, 2015); formas de intensificar o processo, como o uso de ultrassom (YILDIRIM, ÖNER, BAYRAM, 2010); uso de modelos matemáticos a fim de obter dados de difusividade (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018) e transferência de massa (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009); fortificação do grão com minerais (PROM-UTHAI et al., 2010); e investiga se há perda de sólidos durante a hidratação (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014; KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009). Maskan (2001) afirmou que a perda de sólidos do trigo pode estar associada à perda de compostos nitrogenados não proteicos, açúcares, minerais (Fe, Cu, Zn, Mn, P, Ca, Mg) e vitaminas solúveis em água.

O aspecto nutricional dos grãos após a hidratação deve ser explorado na literatura. Assim sendo, este capítulo apresenta um levantamento bibliográfico voltado para a hidratação de grãos, as técnicas ou tecnologias capazes de intensificar a hidratação, e por fim, a respeito da fortificação de grãos durante a hidratação. Além disso, busca informações do uso de modelos matemáticos na hidratação de grãos.

1.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada uma revisão de literatura que abrangeu os seguintes temas: trigo, composição e estrutura; hidratação, que apresenta os principais trabalhos de hidratação de trigo, intensificação de processo e fortificação; e por fim, a modelagem matemática. A pesquisa consiste, especialmente, de trabalhos publicados em periódicos nacionais e internacionais. O ano das publicações citadas nesta revisão foi de 1960 a 2018, com maior destaque em trabalhos das últimas duas décadas.

1.3 O TRIGO

A palavra “trigo” provém do latim *triticum*, que significa quebrado ou triturado, referindo-se à operação que deve ser realizada a fim de separar o grão de trigo da camada mais externa, o pericarpo (LEON, 2007). O trigo pertence à família *Poaceae*, subfamília *Pooideae* e ao gênero *Triticum*, e é classificado em diferentes espécies, segundo o número de cromossomos: *Triticum monococcum* (14 cromossomos),

Triticum durum (28 cromossomos) e *Triticum aestivum* (42 cromossomos) (POPPER, SCHÄFER e FREUND, 2006).

O trigo está presente na história da humanidade há aproximadamente 10 mil anos. Quando o homem começou a plantar e criar animais, o trigo ganhou destaque entre os cereais utilizados na alimentação humana (ABITRIGO, 2018).

O trigo chegou ao Brasil em 1534, mas somente a partir da década de 40 as plantações de trigo começaram a se expandir nos estados do Rio Grande do Sul e Paraná (ABITRIGO, 2018). De acordo com o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, atualmente, a produção de trigo no Brasil predomina no Estado do Paraná, com uma participação de 52,2% do total produzido no ano de 2017 (IBGE, 2018). A primeira estimativa da produção nacional de trigo para o ano de 2018 foi de 6,1 milhões de toneladas, sendo que o estado do Paraná deve contribuir com 63,2% da produção nacional (IBGE, 2018).

1.3.1 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DO GRÃO

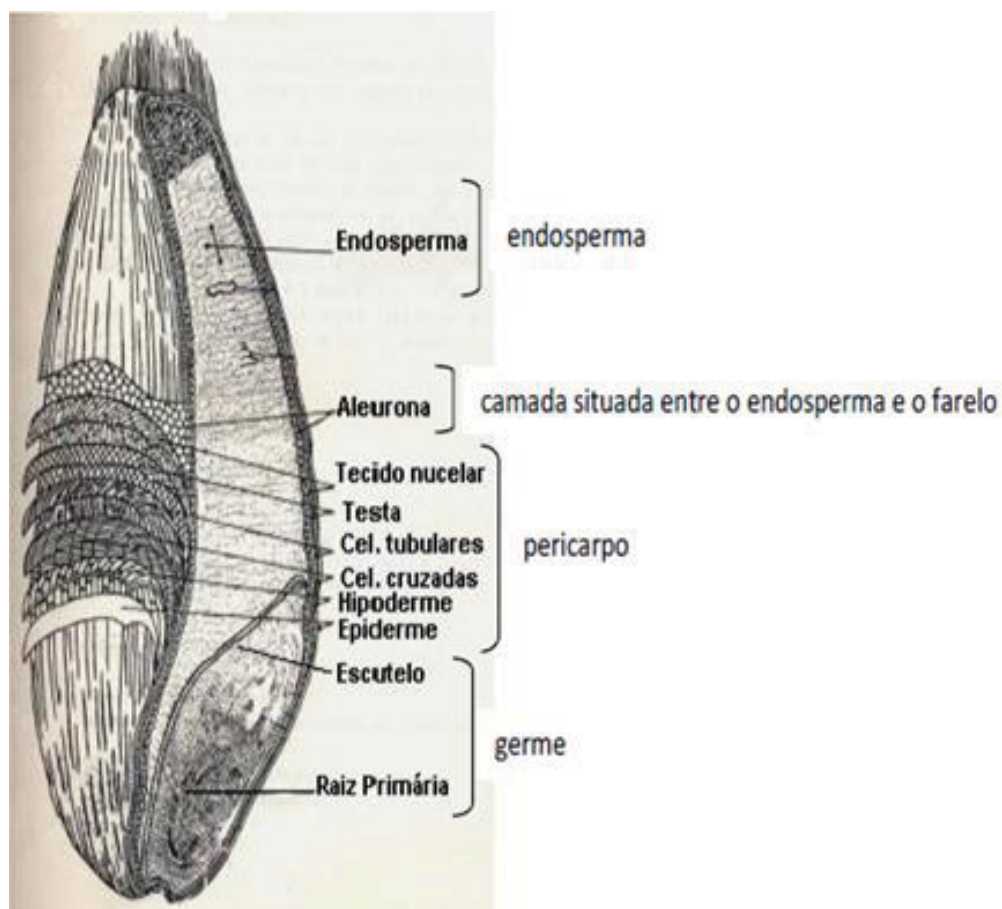
As principais partes do grão de trigo estão apresentadas na Figura 1.1, são elas: pericarpo, endosperma e gérmen. O pericarpo envolve toda a semente e age como uma camada protetora, representando 14% do peso do grão (KENT, 1987). O endosperma e o gérmen correspondem a aproximadamente 87-89% e 2,5-3,5% do peso do grão, respectivamente (QUAGLIA, 1991).

Com a forma oval e as extremidades arredondadas, o grão de trigo possui em uma das extremidades o gérmen e na outra alguns pelos finos, denominados de barba ou escova (KENT, 1987; QUAGLIA, 1991). Ao longo da superfície ventral possui uma depressão, um sulco, que acompanha aproximadamente todo o comprimento do grão, e penetra até próximo do centro (HOSENEY, 1991).

Quanto à composição química do grão de trigo, os carboidratos constituem de 77% a 87% da massa seca do grão, sendo assim são os componentes quantitativamente mais importantes do grão maduro. De 60 a 68% é amido, composto basicamente pela amilose e amilopectina (HOSENEY, 1991; QUAGLIA, 1991). Quando o amido é submetido ao tratamento térmico, dependendo das condições de temperatura e conteúdo de água, as características e propriedades dos grânulos de amido são afetadas (BOGRACHEVA *et al.*, 2002) e ocorre a gelatinização. Durante a gelatinização há

ruptura da ordem molecular no interior dos grânulos de amido, ocorrendo inchaço irreversível dos grânulos, perda de birrefringência e perda de cristalinidade, além da lixiviação da amilose (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). Além do amido, os carboidratos incluem celulose, hemicelulose, pentosanas, dextrinas e açúcares.

FIGURA 1.1 – CORTE LONGITUDINAL E TRANSVERSAL DO GRÃO DE TRIGO



FONTE: Adaptado de Hosney (1991)

Segundo componente em quantidade, as proteínas constituem 15% da massa do grão e estão divididas em solúveis (albuminas e globulinas) e proteínas de reserva (gliadina e glutenina). As proteínas de reserva formam o glúten, principal responsável pela propriedade de viscoelasticidade da massa (SGARBIERI, 1996).

Os lipídeos são encontrados em pequena quantidade no trigo, constituindo de 1,5 a 2,0% da massa do grão e estão localizados principalmente no gérmen (QUAGLIA, 1991). O gérmen é retirado no início do processo de moagem do grão para obtenção da farinha, devido ao alto conteúdo lipídico.

As vitaminas, constituintes minoritários dos alimentos, são os micronutrientes essenciais na nutrição e compreendem um grupo diverso de compostos orgânicos (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). A distribuição de vitaminas no grão está localizada quase totalmente no pericarpo, e podem ser extraídas no processo de moagem.

Assim como as vitaminas, a maior parte dos minerais do trigo está presente no pericarpo e na camada de aleurona, e a quantidade varia de 1,5 a 2,0% (QUAGLIA, 1991). A camada de aleurona, localizada entre o endosperma e o pericarpo, contém aproximadamente 61% do total dos minerais (HOSENEY, 1991). O mineral que possui a maior concentração, de 16 a 22% do total de conteúdo de cinzas, é o fósforo. O trigo também é uma importante fonte de selênio, essencial aos seres humanos e com efeito anticancerígeno, antiviral e antioxidante (LYONS *et al.*, 2005; YU e ZHOU, 2004). Potássio, magnésio, cálcio, enxofre e ferro também estão entre os principais minerais encontrados no trigo (QUAGLIA, 1991).

1.3.2 PROCESSAMENTO DO TRIGO

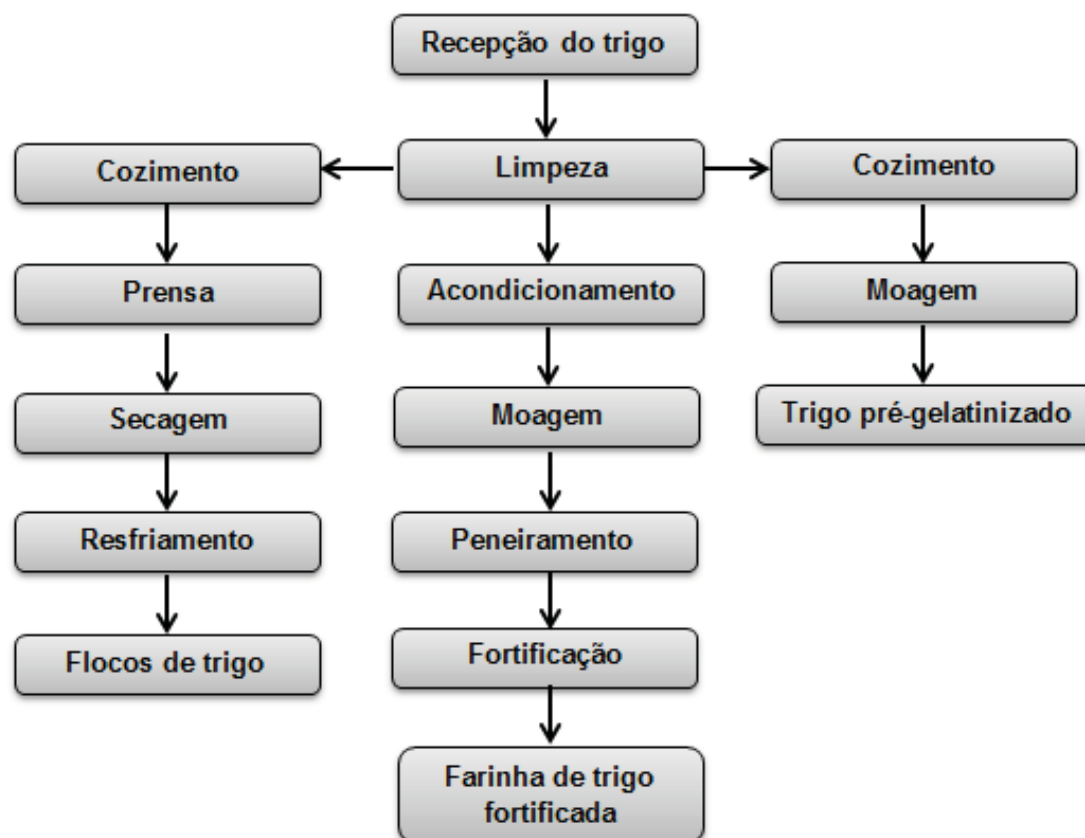
O principal produto resultante do beneficiamento do trigo é a farinha, e atualmente há no mercado uma grande variedade de farinhas brancas e integrais. A farinha de trigo é destinada ao uso industrial ou doméstico de pães, bolos, massas e biscoitos (ABITRIGO, 2018). O processamento do trigo inclui etapas como: limpeza dos grãos, acondicionamento, moagem, peneiramento e fortificação da farinha (Figura 1.2).

A primeira etapa do processamento de trigo é a limpeza dos grãos. Os grãos podem conter algumas impurezas como ervas daninhas, grãos de outros cereais, excrementos de roedores, ovos de insetos, pedras, poeira, objetos metálicos, fragmentos de papel e madeira (HOSENEY, 1991). O número e a ordem das etapas de limpeza, assim como o ajuste dos equipamentos, são determinados pelas características físicas dos grãos e das impurezas (POSNER e HIBBS, 1997; KENT, 1987).

Kent (1987) descreve dois tipos de limpeza no grão, limpeza úmida e limpeza seca. Na limpeza úmida o trigo é imerso em água (0,5 – 1,0 L/Kg), promovendo um aumento de cerca de 3% de umidade no grão. Na limpeza seca, vários equipamentos são utilizados para separar impurezas, tendo como base as características do grão ou das

impurezas, podendo ser por propriedades magnéticas; tamanho, dimensão e formato; densidade; propriedades aerodinâmicas; fricção, elasticidade; fragilidade de impacto, entre outras.

FIGURA 1.2 – ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO TRIGO



FONTE: O autor (2018).

Kent (1987) descreve dois tipos de limpeza no grão, limpeza úmida e limpeza seca. Na limpeza úmida o trigo é imerso em água (0,5 – 1,0 L/Kg), promovendo um aumento de cerca de 3% de umidade no grão. Na limpeza seca, vários equipamentos são utilizados para separar impurezas, tendo como base as características do grão ou das impurezas, podendo ser por propriedades magnéticas; tamanho, dimensão e formato; densidade; propriedades aerodinâmicas; fricção, elasticidade; fragilidade de impacto, entre outras.

A etapa seguinte é denominada acondicionamento, e refere-se à adição ou retirada de água, seguida de um período de repouso dos grãos. O principal objetivo desta etapa é obter uma separação eficiente do farelo e endosperma, na moagem. (EL-

DASH, CAMARGO, DIAZ, 1982). O acondicionamento melhora o estado físico do grão para a moagem, pois faz com que o farelo se solte com mais facilidade do endosperma e isso garante um bom rendimento e qualidade da farinha (KENT, 1987).

Alguns fatores afetam a etapa de acondicionamento, são eles: teor de umidade inicial do grão, temperatura e tempo de tratamento. A umidade do grão é provavelmente o mais importante (EL-DASH, CAMARGO e DIAZ, 1982), e geralmente, o teor de umidade dos grãos de trigo é em torno de 13%, e após o acondicionamento devem atingir em torno de 14 a 17%, considerado o teor de umidade ideal para a moagem (POSNER e HIBBS, 1997). A temperatura da água é um fator que influencia muito no tempo de acondicionamento, sendo que o aumento da temperatura de 20°C para 43,5°C, por exemplo, reduz o tempo de acondicionamento em 1 hora (CAMPBELL e JONES, 1995).

Após o acondicionamento, os grãos seguem para a moagem, etapa que visa separar o endosperma de outros tecidos do grão e reduzir gradualmente o tamanho das partículas até transformar em farinha (GREFFEUILLE *et al.*, 2005). A moagem acontece em duas etapas: quebra e redução. Na etapa de quebra, o grão de trigo é partido e o endosperma é recuperado como farinha e isolado de outras partes do grão (POMERANZ, 1978; GREFFEUILLE *et al.*, 2005). Para esta finalidade são utilizados rolos de quebra, que giram em sentidos opostos, com velocidades distintas, e são corrugados em toda sua extensão.

Na etapa de redução, a farinha de trigo obtida tem sua granulometria reduzida e as partículas de gérmen e farelo são retiradas (POMERANZ, 1978; GREFFEUILLE *et al.*, 2005). Também são efetuados em moinhos de rolos, e após a separação nas peneiras, as partículas do endosperma são reduzidas para vários tipos de farinhas pré-determinadas pelas peneiras dos moinhos. Os rolos utilizados nesta etapa, também giram em sentidos contrários e velocidades distintas como na etapa de moagem, porém são lisos.

O peneiramento refere-se à classificação das partículas dos produtos da moagem por tamanho. O peneiramento ocorre ao final de cada quebra e cada redução, a fim de classificar o material para a etapa seguinte. O peneiramento é efetuado por meio do movimento das peneiras, onde as partículas menores que os diâmetros da abertura passam por ação da gravidade.

A farinha de trigo integral, é obtida a partir da moagem do grão completo, por isso tem alta quantidade de fibras que promovem maior absorção de água. Além das

farinhas, o farelo, a fibra e o gérmen também são produtos obtidos a partir do beneficiamento do grão de trigo. Com relação ao farelo de trigo, produto obtido do descascamento de grão, inicialmente era destinado à ração animal, agora é vendido para ser incorporado em outros produtos devido aos benefícios nutricionais, como quantidade de fibras, vitaminas e minerais.

Após a moagem, acontece a fortificação da farinha com a adição de ferro e ácido fólico. A etapa de fortificação deve ser realizada minuciosamente, sendo necessária a homogeneização da farinha fortificada, uma vez que acontece a adição de uma pequena quantidade de ferro em uma grande quantidade de farinha de trigo (0,22 kg de ferro/1000 kg de farinha). No Brasil, a resolução RDC nº344 (2002) aprovada pelo Ministério da Saúde tornou obrigatória a adição de ferro e de ácido fólico em farinhas de trigo e de milho. Em grandes moinhos, a homogeneização da farinha fortificada é realizada em dosadores ou alimentadores que controlam a vazão com que o ferro está sendo adicionado. Já em pequenos moinhos, essa etapa é realizada em bateladas, sem a necessidade de dosadores. A desvantagem da fortificação praticada nos moinhos é a alta variabilidade no teor de ferro no produto final (KIRA et. al., 2006).

O trigo pré-gelatinizado (crisp) e os flocos de trigo também são obtidos pelo processamento do trigo (Figura 1.2). Para a obtenção do trigo pré-gelatinizado, é necessário que o grão seja cozido em alta temperatura para gelatinizar o endosperma amiláceo. A partir disso, o trigo pode ser moído e usado diretamente na mostura para promover a retenção da espuma da cerveja e conferir corpo característico de trigo não maltado. Quanto aos flocos de trigo, o que difere no processo do trigo pré-gelatinizado são as etapas posteriores ao tratamento térmico, nas quais os grãos são submetidos à prensa, para formar flocos, são secos e resfriados (SUMCZNSKI et al., 2018). Os flocos podem ser adicionados na cerveja e melhoram a consistência da espuma, mas não tem a necessidade de serem moídos previamente, pois reidratam e desintegram-se facilmente.

1.4 HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE TRIGO

Uma das principais etapas no beneficiamento do trigo para obtenção da maioria dos produtos, como farinhas, grãos pré-gelatinizados e flocos, é a etapa em que os grãos são adicionados de água. Pesquisadores estudaram esta etapa de acondicionamento do grão de trigo, a hidratação, a fim de compreender a dinâmica de absorção de umidade no interior do grão (BECKER, 1960; KANG, DELWICHE, 1999; MASKAN, 2002;

VENGAIAH *et al.*, 2012; YILDIRIM, 2017; MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018) e verificar alterações de volume e perda de sólidos por lixiviação (MASKAN, 2001; KASHANINEJAD e KASHIRI, 2008). Esses estudos foram feitos considerando diferentes condições de tempo e temperatura, conforme mostrado no Quadro 1.1.

O trabalho de Becker (1960) teve como objetivo, além de obter dados da absorção de água e descrever a natureza da difusão no interior do grão, fornecer informações básicas e importantes para a prática comercial de hidratação do trigo, semelhantemente ao objetivo do trabalho de Vengaiah *et al.* (2012). Já os autores Kang e Delwiche (1999), realizaram a hidratação de grãos de trigo com e sem o pericarpo, determinaram os coeficientes de difusão e desenvolveram um modelo finito de difusão para prever a distribuição de umidade no interior do grão. Mattioda, Jorge e Jorge (2018) também investigaram a cinética e a difusividade da água na hidratação do trigo, além disso, investigaram o comportamento da absorção de água no interior do grão por meio de testes com corante azul de metileno. Neste estudo, foi constatado que a entrada de água no grão de trigo acontece, no primeiro instante, através da micrópila e pelo mecanismo de capilaridade (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018).

QUADRO 1.1 - PESQUISAS SOBRE A HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE TRIGO.

Cultivar	Temperatura (°C)	Tempo de hidratação (min)	Referência
Thatcher	0 a 70	480	Becker (1960)
Grandin, Amidon, Renville, Jagger, TAM107, Madsen, Rely, Penewawa, Vanna	22	240	Kang e Delwiche (1999)
*	20, 30, 50, 70	300	Maskan (2001); Maskan (2002)
Chihoku Komugi	10, 20, 30, 40, 50	3.600	Muramatsu <i>et al.</i> (2006)
Tajan	25, 35, 45, 55, 65	900	Kashaninejad e Kashiri (2008)
Kalyan	30, 50, 60, 70	60	Vengaiah <i>et al.</i> (2012)
Dariyel, Karatopak, BurgosBurgos, Zenit	25, 30, 35, 40, 45, 50	360	Yildirim (2017)
BRS220	30, 40, 50, 60	600	Mattioda, Jorge, Jorge (2018)

*cultivar não especificado pelo autor.

FONTE: O autor (2018).

Maskan (2001) investigou as características de hidratação do grão de trigo Firik (trigo imaturo) e Dovme (trigo processado), alterações de volume, perda de sólidos por lixiviação e condutividade da água de imersão durante a hidratação, a fim de avaliar o efeito da maturação e processamento. Em outro trabalho, o mesmo autor avaliou a aplicabilidade da equação de Peleg na modelagem do comportamento da absorção de

água nos mesmos tipos de trigo. (MASKAN, 2002). Yildirim (2017) também investigou o ajuste do modelo de Peleg nos dados experimentais de hidratação de diferentes cultivares de trigo provenientes da Turquia, e ainda determinou a energia de ativação do processo de hidratação e desenvolveu equações generalizadas para descrever a absorção de água.

Muramatsu *et al.* (2006) determinaram a alteração de volume do trigo e desenvolveram uma equação teórica para prever essa alteração, como função do conteúdo de umidade e temperatura. Kashadinejad e Kashiri (2007) determinaram o efeito do tempo e temperatura na hidratação do grão de trigo e encontraram um modelo matemático para descrever o comportamento do trigo na imersão.

1.4.1 INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

Assim como trigo, muitos outros grãos passam pelo processo de hidratação durante o seu beneficiamento, como arroz (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018), cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014), grão de bico (PRAMIU *et al.*, 2015) e milho (MARQUES, JORGE, JORGE, 2014). E esse processo, na maioria das vezes, é um processo demorado, portanto o seu aprimoramento é desejável (MIANO e AUGUSTO, 2018). Estudos anteriores apresentam tecnologias que são capazes de acelerar a hidratação de grãos e intensificar o processo, como a imersão em água a altas temperaturas, ultra-som, alterações na pressão, uso de operação intermitente e operação periódica (Quadro 1.2).

A hidratação de grãos por imersão em água a altas temperaturas é o método mais pesquisado e explorado na literatura para acelerar o processo de hidratação de grãos. Existem inúmeras pesquisas com grãos submetidos a diferentes temperaturas, por exemplo, com soja (BORGES, JORGE, JORGE, 2017), arroz (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018) milho (MARQUES, JORGE, JORGE, 2016) gergelim (KHAZAEI & MOHAMMADI, 2009), feijão (SHARANAGAT, KANSAL, KUMAR, 2016), cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014), trigo (KASHANINEJAD & KASHIRI, 2008) grão de bico (PRAMIU *et al.*, 2015), amaranto (RESIO, AGUERRE, SUAREZ, 2006), quinoa (RAMOS *et al.*, 2016), lentilha (MANEESH KUMAR *et al.*, 2018), sorgo (KASHIRI, KASHANINEJAD, AGHAJANI, 2010) e ervilha (OMOTO *et al.*, 2009).

QUADRO 1.2 – TECNOLOGIAS E TÉCNICAS ESTUDADAS NOS ÚLTIMOS 20 ANOS PARA MELHORAR O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS.

Tecnologia/Técnica	Autoria
Imersão em água aquecida	Abu-Ghannam e McKenna (1998); Verma e Prasad (1999); Maskan (2001); Maskan (2002); Turhan, Sayer e Gunasekaran(2002); Haladjian et al. (2003); Bello, Tolaba e Suarez (2004); Mohapatra e Rao (2005); Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry (2005); Resio, Aguerre e Suarez (2006); Kashaninejad e Kashiri (2008); Gowen et al. (2007); Kashaninejad et al. (2007); Kaptso et al. (2008); Khazaei e Mohammadi (2009); Jideani e Mpotokwana (2009); Solomon (2009); Omoto et al. (2009); Prasad, Vairagar, Bera (2010); Tunde-Akintunde (2010); Botelho et al (2010); Coutinho et al. (2010); Kashiri, Kashaninejad, Aghajani (2010); Bello et al. (2010); Piergiovanni (2011); Vengaiah et al. (2012); Nicolín et al. (2012); Oliveira et al. (2013); Fracasso et al. (2014); Montanici, Jorge, Jorge (2014); Shafaei, Masoumi, Roshan (2014); Johnny, Razavi, Khodaei (2015); Mercier et al. (2015); Pramiu et al. (2015); Edith et al. (2017); Maneesh Kumar et al. (2018); Oli et al. (2016); Marques, Jorge, Jorge (2016); Ramos et al. (2016); Sharanagat, Kansal, Kumar (2016); Pramiu et al. (2017); Nicolín et al (2017); Oroian (2017); Borges Jorge, Jorge (2017); Balbinoti, Jorge, Jorge (2018); Mattioda, Jorge, Jorge (2018).
Ultra-som	Yildirim, Öner e Bayram (2010); Ranjbari et al. (2013); Ghafoor et al. (2014); Patero e Augusto (2015); Ulloa et al. (2015); Miano, Ibarz e Augusto (2017); López López et al. (2017); Miano et al. (2016).
Varição da Pressão	Ibarz, González e Barbosa-Cánovas (2004); Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry (2005); Naviglio et al. (2013); Zanella-Díaz et al. (2013); Ueno et al. (2015); Pramiu et al. (2017).
Varição do pH	Haladjian et al. (2003)
Irradiação	Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry (2005)
Imersão intermitente	Munson-McGee (2014)
Hidratação periódica	Mattioda, Jorge e Jorge (2018)

Fonte: O autor (2018).

O uso de altas temperaturas na hidratação de grãos aumenta a taxa de hidratação e o teor de umidade de equilíbrio (MIANO e AUGUSTO, 2018). Todos os estudos concluem que a taxa de hidratação aumenta à medida que se eleva a temperatura da água de imersão. Segundo Oliveira et al. (2013), a redução na viscosidade de água e a dilatação de tecidos e poros são os fatores que contribuem para esse aumento da taxa de hidratação.

Estudos recentes com hidratação de grãos tem investigado o uso do ultra-som para melhorar o processo de hidratação. O ultra-som é uma onda acústica com frequências, superiores a 20kHz, que causam inúmeras compressões e expansões alternadas (YILDIRIM et al. 2010). O ultra-som pode melhorar o fluxo de água através dos grãos por efeitos diretos ou indiretos. Os efeitos diretos estão relacionados à passagem de onda acústica pelos grãos, a qual provoca compressão alternativa e expansão do meio, causando diferenças de pressão e aumento do fluxo capilar, e consequentemente o aumento da taxa de hidratação (MIANO, IBARZ, AUGUSTO,

2017). Quanto aos efeitos indiretos, os principais efeitos são as alterações estruturais devido à cavitação acústica, que causa ruptura celular e formação de micro cavidades que melhoram a transferência de água nos grãos (MIANO, IBARZ, AUGUSTO, 2017).

A aplicação do ultra-som na hidratação de grãos apresentou resultados positivos como no estudo com feijão (GHAFOOR et al., 2014) e com sorgo (PATERO e AUGUSTO, 2015), com a redução de tempo de processo e aumento da umidade de equilíbrio. Além disso, Yildirim, Öner e Bayram (2010) verificaram que quanto maior a potência ultrassônica, melhor foi a eficiência da hidratação.

A influência da pressão na hidratação de grãos tem sido investigada em alguns estudos. Com relação à alta pressão hidrostática, é uma tecnologia usada para melhorar muitos processos, mas o efeito dessa tecnologia na hidratação de grãos é pouco explorado (MIANO e AUGUSTO, 2018) (Tabela 1). Ibarz, González e Barbosa-Cánovas (2004), Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry (2005) e Ueno et al (2015) aplicaram altas pressões como um pré-tratamento para os grãos, com pressões de 33MPa a 700 Mpa. Os autores concluíram que o uso dessa tecnologia aumentou a taxa de hidratação.

Naviglio et al. (2013) também exploraram a pressão da hidratação, mas desta vez investigaram um processo de imersão pressurizada ciclicamente à temperatura ambiente. A aplicação de ciclos de pressão difere da alta pressão hidrostática, uma vez que são aplicadas durante todo o processo e não são necessariamente pressões elevadas. Naviglio et al. (2003) submeteram os grãos imersos em água à ciclos de pressurização com valores de pressão variando de 0 (pressão atmosférica) e 10 bar. As mudanças cíclicas de pressão fazem com que melhore o fluxo capilar, através da diferença de pressão dentro dos grãos, e segundo os autores, houve redução de 60 min no processo de hidratação. Zanella-Díaz (2014) avaliaram o efeito do uso de pressões altas e baixas durante a hidratação e afirmaram que, com isso, os gases retidos no interior do grão são expulsos fazendo com que a água entre no grão.

A irradiação também foi investigada na hidratação de grãos, porém tem sido pouco explorada (RAMASWAMY, BALASUBRAMANIAM, SASTRY, 2005). Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry (2005) (2005) concluíram que a irradiação melhorou a taxa de hidratação quando utilizada por mais de 60 minutos, além disso, causou um aumento na umidade de equilíbrio. A alteração de pH durante a hidratação foi explorada em um estudo (HALADJIAN et al., 2003), a fim de investigar a capacidade de intensificar o processo. Os autores trabalharam com grãos de feijão e

observaram que os grãos embebidos em pH alcalino apresentaram taxas de hidratação mais elevadas, especialmente quando a hidratação foi realizada em temperaturas superiores à 50°C.

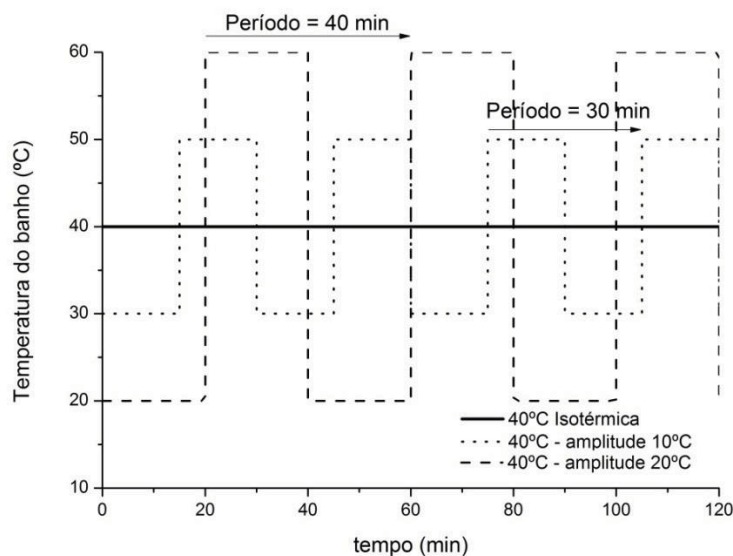
Munson-McGee (2014) estudou a hidratação de grãos de sorgo mediante a variação de umidade, caracterizada como operação intermitente. O estudo considerou intervalos de imersão e drenagem, e foram 3 ciclos, com 30 minutos de imersão e 2 horas de drenagem, 30 minutos de imersão e 5 horas de drenagem e, 64 horas de imersão em água. A distribuição de umidade no interior do grão foi mais uniforme na imersão seguida da drenagem, se comparado com a imersão constante (MUNSON-MCGEE, 2014).

E por fim, uma técnica inovadora na hidratação de grãos com a finalidade de intensificar o processo é a operação periódica. Até o momento, apenas um trabalho avaliou o uso desta técnica (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018), o qual investigou a difusividade da água na hidratação periódica em comparação com a hidratação isotérmica do trigo. Os autores concluíram que a operação periódica aumentou em 26,7% a difusividade da água no interior do grão, sendo assim, o uso desta técnica aumentou a taxa de absorção de água no grão e reduziu o tempo de processo (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018).

1.4.1.1 Intensificação da hidratação por operação periódica

A operação periódica é uma técnica que consiste na modulação contínua das condições de operação, como temperatura, em um dado período e amplitude (DEFENDI, PARAISO, JORGE 2016) e tem como finalidade melhorar o desempenho do processo (SILVESTON e HUDGINS, 2013). Período (P) e amplitude (A) são duas variáveis na operação periódica, sendo que o período é o tempo entre as repetições de uma mudança a partir da condição inicial e amplitude é a alteração no valor de uma condição inicial de sua média (Figura 1.3) (SILVESTON e HUDGINS, 2013).

FIGURA 1.3 - MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DO BANHO TERMOSTÁTICO DA HIDRATAÇÃO PERIÓDICA, COM AMPLITUDES DE 10°C E 20°C E PERÍODOS DE 40 E 30 MINUTOS.



FONTE: Mattioda, Jorge, Jorge, 2018.

A operação periódica começou a ser estudada em grãos nos processos de secagem, a partir da modulação da temperatura do ar de secagem, e em todos os trabalhos a técnica foi capaz de intensificar o processo. Defendi, Paraíso e Jorge (2016) afirmaram que a operação periódica potencializou o transporte de massa e energia durante a secagem de soja. Em outro trabalho com soja (ROMERO et al., 2010), e em trabalhos com arroz (DEFENDI et al., 2014a) e feijão (DEFENDI et al., 2014b), os autores observaram o aumento do transporte de massa, e consequentemente o aumento da taxa de secagem.

O aumento da taxa de secagem ocasiona a redução do consumo de energia do processo (DEFENDI, PARAISO, JORGE 2016), considerada a grande vantagem dessa técnica. Romero et al. (2010) avaliaram o uso desta técnica na secagem de soja e observaram reduções de até 8% no consumo de energia.

Defendi et al. (2014a) avaliaram o uso de diferentes amplitudes na secagem do arroz (10°C, 20°C e 30°C), e além de observar o aumento da taxa de secagem com o uso da operação periódica, foi mais favorável na maior amplitude. Romero et al. (2010) também estudaram amplitudes de 3°C, 5°C e 10°C e apontaram que o aumento da amplitude favorece a secagem, aumentando a eficiência do processo.

Além dos benefícios do uso da operação periódica na secagem de grãos, com aumento da taxa de secagem e economia de energia, Silveston e Hudgins (2013)

mostraram que em processos não lineares há um aumento na velocidade em função da energia de ativação do processo (E_a). Além disso, no caso de operação periódica com modulação de temperatura, existe uma dependência exponencial da velocidade em função da temperatura (SILVESTON e HUDGINS, 2013).

Diante dos resultados positivos da operação periódica na secagem dos grãos, torna-se interessante a investigação dessa técnica na hidratação de grãos. Até o momento, apenas um trabalho investigou a hidratação de grãos em operação periódica, com modulação da temperatura da água de imersão. Mattioda, Jorge e Jorge (2018) estudaram a hidratação de trigo de modo isotérmico e periódico, e constataram que nas condições experimentadas houve redução no tempo do processo e aumento da taxa de hidratação. Porém, é necessário um estudo mais completo e detalhado da operação periódica na hidratação de grãos, abordando outras faixas de temperatura, com variações de amplitude e período, e até mesmo com outros grãos.

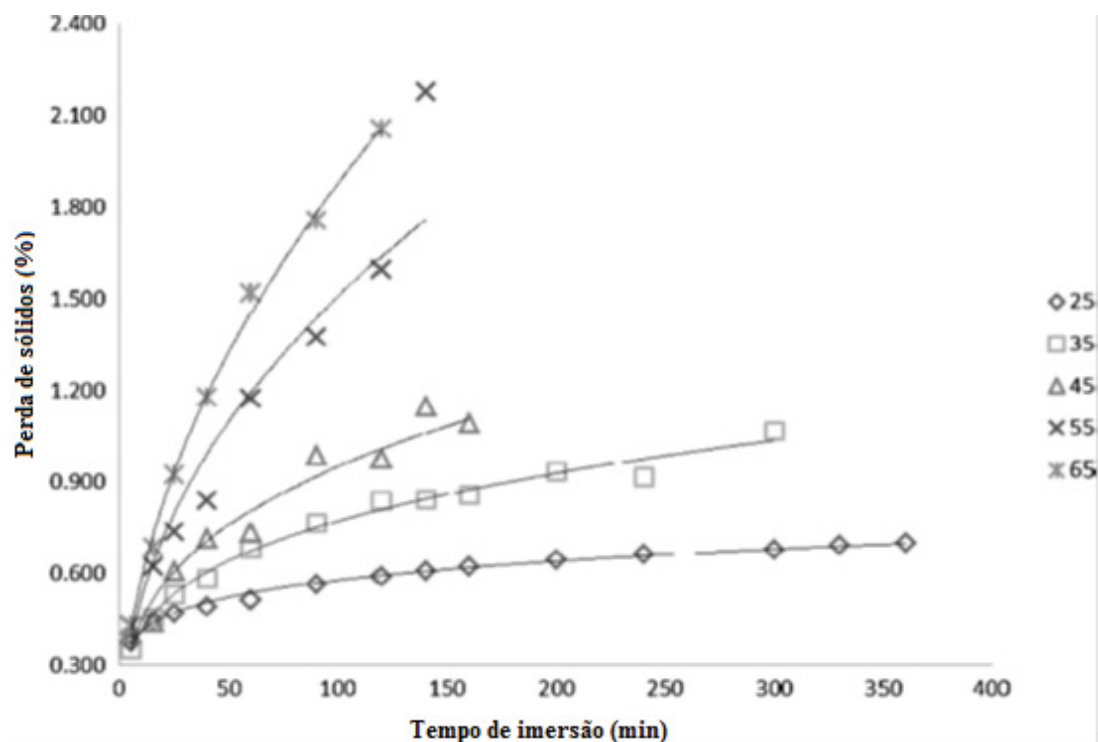
A modulação de uma variável do processo de hidratação já foi investigada em outros trabalhos, como é o caso da modulação da pressão (NAVIGLIO et al., 2013; ZANELLA-DÍAZ, 2014) e da umidade (MUNSON-MCGEE, 2014), mas esses processos não são caracterizados como operação periódica, uma vez que não foi estabelecido o período e a amplitude, além disso, os autores não mencionaram que mantiveram a variável manipulada em regime transiente. Munson-McGee (2014) define seu processo como intermitente. Estabelecer o período e a amplitude é essencial para um processo em operação periódica (SILVESTON e HUDGINS, 2013).

1.4.2 ASPECTOS NUTRICIONAIS DA HIDRATAÇÃO

Alguns trabalhos sobre a hidratação de grãos verificaram a perda de sólidos durante o processo de hidratação, como os trabalhos com grão de bico (JOHNNY, RAZAVI, KHODAEI, 2015; RANJBARI et al., 2013), arroz (BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004), sementes de gergelim (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009), cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014), amaranto (RESIO, AGUERRE, SUAREZ, 2006), feijão (ABBU-GHANNAM e MCKENNA, 1997), trigo (MASKAN, 2001; KASHANINEJAD e KASHIRI, 2008). Em todos esses trabalhos os autores afirmaram que a perda de sólidos é afetada pela temperatura e tempo de imersão. Inicialmente o teor de sólidos solúveis transferidos para a água possui um declive maior devido à

maior difusão de água, e posteriormente acontece a redução da inclinação da curva (JOHNNY, RAZAVI, KHODAEI, 2015) (Figura 1.4).

FIGURA 1.4 – PERDA DE SÓLIDOS DO GRÃO DE BICO DURANTE A HIDRATAÇÃO



FONTE: Johnny, Razavi e Khodaei, 2015

Além da perda de sólidos ser dependente do tempo de processo e da temperatura da água de imersão, Bello, Tolaba e Suarez (2004) constataram que a presença do farelo do arroz foi capaz de reduzir a perda de sólidos, sendo que o farelo retarda a penetração de água e, portanto, a perda de sólidos. Em trabalho com trigo, também foi constatado que a presença do farelo (pericarpo) pode influenciar na perda de sólidos (MASKAN, 2001).

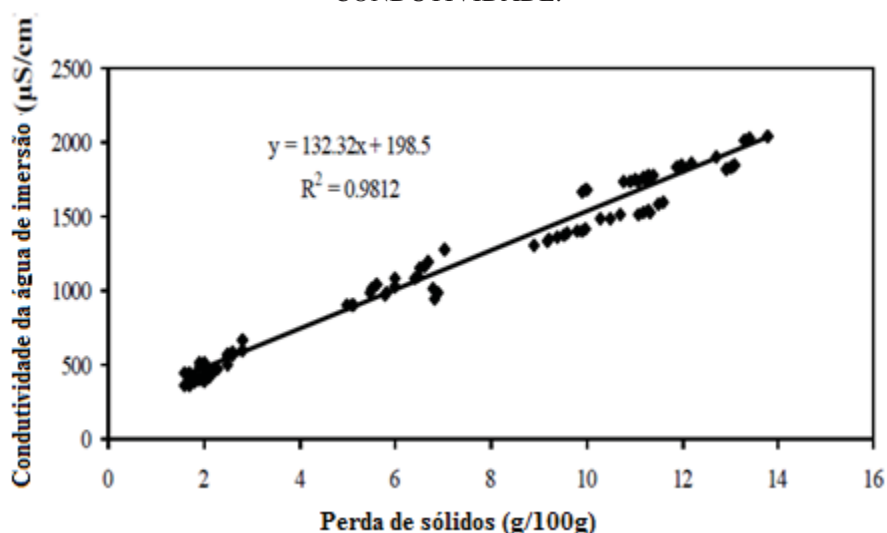
A perda de sólidos pode ser estimada por uma equação do tipo de potência (YADAV e JINDAL 2007):

$$PS = t^u \quad (\text{Equação 1.1})$$

Onde, PS é a de perda de sólidos (% base seca), t é o tempo de imersão (min) e u é uma constante que representa a potência da lixiviação sólida no meio aquoso. Na hidratação de grão de bico o valor de u aumentou significativamente com o aumento da temperatura de 25 para 65 ° C (JOHNNY, RAZAVI, KHODAEI, 2015).

Alguns trabalhos analisaram, além da perda de sólidos, a perda de eletrólitos na água de imersão (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009; RANJBARI et al., 2013). Os autores constataram que, assim como na perda de sólidos, houve aumento da perda de eletrólitos na água de imersão à medida que se aumentou o tempo e a temperatura do processo. Sendo assim, a perda de sólidos e os eletrólitos apresentaram uma tendência similar (Figura 1.5).

FIGURA 1.5 - RELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE PERDA DE SÓLIDOS E CONDUTIVIDADE.



FONTE: Ranjbari et al.(2013).

A medição da condutividade elétrica da água de imersão pode ser usada como um critério para estimar a perda de sólidos, portanto, podem ser obtidas relações lineares entre esses dois parâmetros (MASKAN 2001; KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009)

Os sólidos lixiviados no trigo e outros produtos similares foram relatados como sendo ácido fítico, compostos nitrogenados não-proteicos, açúcares, minerais (Fe, Cu, Zn, Mn, P, Ca, Mg), vitaminas solúveis em água como tiamina, riboflavina e niacina (KON, 1979; MASKAN, 2001). Entretanto, os trabalhos que analisaram a perda de sólidos não investigaram quais compostos foram perdidos durante a hidratação.

Uma vez que a perda de sólidos é comprovada na hidratação de grãos, em determinado tempo e temperatura de processo, estudos estão voltados para promover a entrada ou retenção de algum composto de interesse durante a hidratação, como é o caso de estudos de fortificação na parboilização do arroz (PROM-UTHAI et al., 2008).

1.4.2.1 Fortificação no processo de hidratação

Os cereais são os alimentos básicos que fazem parte da alimentação humana, porém, com baixos níveis de micronutrientes, e a maioria desses micronutrientes são perdidos no processamento industrial, para a produção de alimentos (CHENG e HARDY, 2003). Muitos estudos têm sido realizados para melhorar os níveis de ferro, zinco, algumas vitaminas e uma variedade de aminoácidos essenciais nos cereais, pois o baixo conteúdo de nutrientes nos cereais requer fortificação. Para resolver esses problemas de deficiência de micronutrientes, a fortificação de alimentos básicos tem provado ser muito eficiente para certos micronutrientes (POLETTI, GRUISSEM e SAUTTER, 2004).

A fortificação de cereais, ou grãos, durante a hidratação tem sido o objetivo de algumas pesquisas, como na parboilização do arroz (PROM-U-THAI et al., 2008; PROM-U-THAI et al., 2010; KAM, ARCOT e WARD, 2012; SIRISOONTARALAK et al., 2015) hidratação de feijão (MIANO e AUGUSTO, 2018) e grão verde (OGHBAEI e PRAKASH, 2017). Com isso, é possível introduzir no grão o composto de interesse durante o processo de hidratação.

Prom-U-Thai et al. (2008) realizaram a fortificação do arroz com ferro durante a parboilização, e os autores afirmaram que conteúdo de Fe no arroz fortificado e parboilizado aumentou de 10 a 50 vezes se comparado com o arroz parboilizado sem fortificação. Prom-U-Thai et al. (2010) avaliaram a fortificação do arroz durante a parboilização, mas desta vez com o zinco, a fim de melhorar o conteúdo de zinco no arroz parboilizado e polido. Os autores observaram que aumentou a concentração de zinco no arroz de 1,3 a 4,5 vezes se comparada ao arroz parboilizado sem fortificação. O zinco da solução rapidamente penetra no grão de arroz parboilizado no início do processo de imersão, antes da saturação (PROM-U-THAI et al., 2010).

Kam, Arcot e Ward (2012) também utilizaram a técnica da parboilização para fortificar grão de arroz integral com ácido fólico. No estudo realizado por Kam, Arcot e

Ward (2012), o tempo de imersão mostrou efeito positivo na absorção do ácido fólico, ou seja, quanto maior o tempo de imersão maior a absorção de ácido fólico pelo grão de arroz.

Oghbaei e Prakash (2017) propuseram a incorporação de ferro e zinco em grãos verdes durante a hidratação e a germinação, e Miano e Augusto (2018) estudaram a incorporação de ferro em grãos de feijão durante a hidratação com e sem o uso de ultrassom. Em ambos os trabalhos, os autores observaram um aumento notável no conteúdo desses minerais nos grãos.

1.5 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática tem sido muito utilizada para descrever o comportamento da absorção de água no interior do grão e prever o tempo para se alcançar a umidade desejada a uma determinada temperatura. Tendo em vista que é de grande importância conhecer a dinâmica da absorção de água no interior do grão, os modelos matemáticos se tornam ferramentas valiosas para esta finalidade (Tabela 1.3).

QUADRO 1.3 – MODELOS MATEMÁTICOS MAIS UTILIZADOS NA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS

(Continua)

Modelo matemático	Equação do modelo	Parâmetros	Grão/Autoria
Peleg	$U(t) = U_0 + \frac{t}{(k_1 + k_2 t)}$	k_1 : taxa de transferência de massa; k_2 : capacidade máxima de absorção de água.	Feijão (Abbu-Ghannam e McKenna, 1997; Jideani e Mpotokwana, 2009; Kaptso et al., 2008; Oliveira et al., 2013; Sharanagat, Kansal, Kumar, 2016; Ghafoor et al., 2014; López López et al., 2017; Naviglio et al., 2013; Piergiovanni, 2011; Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry, 2005; Ulloa et al., 2015), arroz (Botelho et al., 2010; Balbinoti, Jorge, Jorge, 2018), soja (Fracasso et al., 2014; Borges, Jorge, Jorge, 2017), gergelim (Khazaei e Mohammadi, 2009), lentilha (Maneesh Kumar et al., 2018; Oroian, 2017), trigo (Maskan, 2002; Vengaiiah et al., 2012; Yildirim, 2017), cevada (Montanuci, Jorge, Jorge., 2013), grão de bico (Prasad, Vairagar, Bera, 2010; Shafaei, Masoumi, Roshan, 2014; Turhan, Sayer e Gunasekaran (2002); Yildirim, Öner e Bayram, 2010; Pramiu et al., 2015; Johnny, Razavi e Khodaei, 2015; Ranjbari et al., 2013), amaranto (Resio, Aguerre e Suarez, 2006), milho (Marques, Jorge, Jorge, 2016), sorgo (Kashiri, Kashaninejad, Aghajani, 2010; Patero e Augusto, 2015), ervilha (Mercier et al., 2015).
Peleg modificado	$U(t) = \frac{t}{(k_{1p} + k_{2p}t)} + \frac{t}{(k_{1e} + k_{2e}t)}$	k_{1p} : taxa de transferência de massa do pericarpo; k_{2p} : capacidade máxima de absorção de água do pericarpo; k_{1e} : taxa de transferência de massa do endosperma; k_{2e} : capacidade máxima de absorção de água do endosperma.	Trigo (Paquet-Durant et al., 2015).
Distribuição de Weibull	$RU = \left(e^{\left(-\frac{t}{\beta} \right)^\alpha} \right)$	β : parâmetro de escala - define a velocidade do processo de absorção de umidade; α : parâmetro de forma - índice de comportamento.	Gergelim (Khazaei e Mohammadi, 2009), cevada (Montanuci, Jorge, Jorge, 2015), grão de bico (Prasad, Vairagar, Bera, 2010), feijão (Ghafoor et al., 2014; López López et al., 2017).

(Continuação)

Modelo matemático	Equação do modelo	Parâmetros	Grão/Autoria
Difusão	Geometria cilíndrica: $RU = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\gamma_n^2} \exp \left[\frac{-l_n^2 D_{ef} t}{r^2} \right]$	D_{ef} : coeficiente efetivo de difusão.	Arroz (Botelho et al., 2010); Balbinoti, Jorge, Jorge., 2018).
	Geometria esférica: $RU = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} e^{\left(\frac{D \pi^2}{r^2} n^2 t \right)}$	D_{ef} : coeficiente efetivo de difusão.	Gergelim (Khazaei e Mohammadi, 2009), cevada (Mayolle et al., 2012; Montanuci, Jorge, Jorge., 2015), grão de bico (Prasad, Vairagar, Bera, 2010; Pramiu et al., 2015), trigo (Mattioda, Jorge, Jorge, 2018). Feijão (Sharanagat, Kansal, Kumar 2016; Ghafoor et al., 2014; Naviglio et al., 2013; Ueno et al., 2015; Ulloa et al., 2015), arroz (Bello, Tolaba e Suarez, 2004), amaranto (Resio, Aguerre e Suarez, 2006), ervilha (Mercier et al., 2015), lentilha (Oroian, 2017).
Omoto-Jorge	$\frac{d(\rho_A V)}{dt} = \frac{3k_s}{r_0} (\rho_{Aeq} - \rho_{A0})$	K_s : coeficiente de transferência de massa por convecção; ρ_{Aeq} : concentração de água no grão em equilíbrio.	Soja (Fracasso et al., 2014; Borges, Jorge, Jorge, 2017), milho (Marques, Jorge, Jorge., 2014).
Cinético primeira ordem	$RU = (e^{-kt})$	k : taxa de absorção de água no grão	Gergelim (Khazaei e Mohammadi, 2009), grão de bico (Prasad, Vairagar, Bera, 2010), arroz (Kashaninejad e Kashiri, 2008), feijão (Ghafoor et al., 2014; López López et al., 2017).
Page	$RU = (e^{-kt^N})$	k : taxa de absorção de água no grão; N : parâmetro de imersão	Cevada (Montanuci, Jorge, Jorge., 2015), arroz (Kashaninejad e Kashiri, 2008)
Page modificado	$RU = (e^{-kt})^N$	k : taxa de absorção de água no grãos; N : parâmetro de imersão	Arroz (Kashaninejad e Kashiri, 2008).
Henderson e Pabis	$RU = B(e^{-kt})$	k : coeficiente de difusividade efetiva; B : coeficiente que depende da forma da amostra.	Lentilha (Manceesh Kumar et al., 2018), arroz (Kashaninejad e Kashiri, 2008).
Exponencial de dois termos	$RU = \alpha(e^{-kt}) + (1 - \alpha)(e^{-kat})$	k e α : são coeficientes de regressão que representam constantes de absorção de água.	Lentilha (Manceesh Kumar et al., 2018), cevada (Montanuci, Jorge, Jorge, 2015), arroz (Kashaninejad e Kashiri, 2008)

$$*RU = \frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e}$$

FONTE: O autor (2018)

Os grãos imersos em água normalmente apresentam uma rápida absorção de água no início da hidratação, seguido por uma absorção mais lenta nos tempos posteriores. O gradiente de concentração entre a água presente no grão e a água da solução é a força motriz para a entrada de água no grão (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018), sendo que a taxa de absorção depende da permeabilidade do grão (BEWLEY e BLACK, 1994). Esse comportamento pode ser descrito por modelos matemáticos, os quais representam o comportamento dinâmico do processo de imersão, podendo ser empíricos ou fenomenológicos (MASKAN, 2002).

Os modelos empíricos são obtidos através de correlações matemáticas ajustadas aos dados experimentais, ou seja, não se baseiam em leis da física ou teorias de transferência de massa, e geralmente resultam em equações de fácil aplicação (PELEG, 1988). Esses modelos tem apresentado um bom ajuste das curvas de hidratação dos produtos estudados. Modelo de Peleg, modelo de distribuição de Weibull e modelo cinético de primeira ordem são exemplos de modelos empíricos. Os modelos fenomenológicos consideram a transferência de massa por difusão e/ou convecção (COUTINHO et al., 2005), podendo ser de parâmetros concentrados ou distribuídos e geralmente representam as principais tendências do processo. Os parâmetros desses modelos geralmente apresentam significado físico, como a concentração mássica de equilíbrio (ρ_{Aeq}) e o coeficiente de transferência de massa (k_s) (OMOTO et al., 2009). Modelo de Omoto-Jorge e Modelo de Difusão de Fick são exemplos de modelos fenomenológicos.

Entre os modelos empíricos, o modelo de Peleg (1988) é um dos mais utilizados na hidratação de grãos, pois apresenta bons ajustes aos dados experimentais, como observado em trabalhos com trigo (MASKAN, 2002) e arroz (BOTELHO et al., 2010), com coeficiente de determinação (R^2) de 0,97 a 0,99, e em trabalhos com grão de bico (PRASAD, VAIRAGAR, BERA, 2010) e gergelim (KHAZAEI E MOHAMMADI, 2009), com coeficiente de correlação de 0,99. Os resultados dos estudos demonstraram que o parâmetro k_1 é um parâmetro sensível ao aumento da temperatura, ao contrário do parâmetro k_2 , o qual teve pouca influência da temperatura.

Os modelos fenomenológicos geralmente são mais complexos que os empíricos. O modelo de Omoto-Jorge, apesar de ser um modelo fenomenológico, possui aplicação e solução simples. Sendo que na literatura trabalhos mostram a sua capacidade de representar as principais características da cinética de hidratação de soja (FRACASSO et al., 2014) e milho (MARQUES, JORGE, JORGE, 2014), e os resultados dos estudos

mostraram ainda que a concentração mássica de equilíbrio (ρ_{Aeq}) praticamente não teve influência da temperatura, ao contrário de K_s , o qual variou com o aumento da temperatura.

O modelo de difusão (CRANK, 1975), que também é um modelo fenomenológico, pode ser usado para determinar uma importante propriedade de transporte, a difusividade. O conhecimento dessa propriedade é necessária para modelar e otimizar os processos que envolvem o transporte da água no interior do grão. No modelo, a difusividade é representada pelo parâmetro do modelo, o coeficiente de difusão (D), que representa a quantidade de água difundida através de uma área unitária em uma unidade de tempo (m^2/s) (CRANK, 1975). O modelo de difusão se ajustou adequadamente aos dados experimentais de hidratação de grãos como o arroz (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018; BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004), trigo (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018), grão de bico (PRASAD, VAIRAGAR, BERA, 2010) e cevada (MAYOLLE et al., 2012).

Além de descrever o comportamento de absorção de água no interior dos grãos, os modelos matemáticos são ferramentas úteis para avaliar o uso de algumas técnicas ou tecnologias de intensificação de processo de hidratação (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018). Sendo que, a partir dos parâmetros dos modelos, como k_1 e k_2 do modelo de Peleg, e D do modelo de Difusão, é possível verificar o quanto a técnica experimentada foi capaz de intensificar o processo de hidratação. O parâmetro D foi usado para verificar o quanto a operação empregada foi capaz de intensificar o processo de hidratação de trigo (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018).

Útil para descrever o comportamento de absorção de água no interior dos grãos, os modelos matemáticos podem ser ferramentas úteis para investigar o comportamento de absorção de substâncias, como minerais, na fortificação de grãos. Esse é um assunto pouco explorado na literatura, uma vez que trabalhos com fortificação não avaliaram a difusividade do mineral no grão (PROM-U-THAI et al., 2008).

1.6 CONCLUSÕES

A hidratação é um processo útil para o trigo e para outros grãos, tendo em vista que a maioria dos grãos requer essa etapa no beneficiamento industrial. Essa etapa varia dependendo das características do grão e do produto que se deseja obter, mas um fator comum à maioria dos processos de hidratação de grãos é a demora no processo. A

investigação de novas técnicas ou tecnologias para intensificar o processo de hidratação está sendo explorada, como o aumento da temperatura, o uso de ultrassom, alteração de pressão, e a mais nova técnica é a operação periódica, que necessita ser estudada com mais detalhes.

A maioria dos estudos com hidratação de grãos ou com intensificação da hidratação não investigam os minerais ou vitaminas perdidas no processo, alguns trabalhos apenas constataram a perda de sólidos. Sendo assim, a investigação de aspectos nutricionais na hidratação dos grãos se torna interessante, uma vez que na própria hidratação existe a possibilidade de repor os nutrientes de interesse, através da fortificação. A fortificação durante a hidratação foi estudada até o momento na parboilização do arroz, portanto, explorar essa técnica em outros grãos, além de realizar o estudo cinético da absorção dessas substâncias é extremamente relevante.

Os modelos matemáticos são, comprovadamente, excelentes ferramentas para descrever o processo de absorção de água durante a hidratação de grãos, da mesma forma, são úteis para verificar se as novas técnicas ou tecnologias são capazes de intensificar os processos de hidratação. Além disso, podem ser usadas como ferramentas para descrever o processo de hidratação de minerais no grão, no estudo da fortificação durante a hidratação.

CAPÍTULO 2: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DE TRIGO

RESUMO

Este trabalho estudou a hidratação de grãos de trigo em diferentes condições térmicas (30°C, 40°C, 50°C e 60°C). O trabalho iniciou com um estudo cinético da hidratação e apresentou as possíveis alterações que ocorreram no grão durante o processo, por meio de análise térmica e morfológica. O comportamento de absorção de água durante a hidratação foi investigado através de testes com corante azul de metileno, além das análises morfológicas do grão. Modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de hidratação e, com isso, as propriedades termodinâmicas do processo foram estimadas. A caracterização térmica e morfológica do amido e do grão mostrou que houve aumento no tamanho dos grânulos, porém não foi observada a ruptura dos grânulos, sendo assim a gelatinização completa não aconteceu e, apenas uma gelatinização parcial do amido foi observada em uma das temperaturas testadas (60°C). Os testes de hidratação com corante indicaram que a água entrou no grão de trigo através da micrópila e depois através do pericarpo do grão, por capilaridade. O modelo de Peleg e Omoto-Jorge permitiu descrever com 2% de erro (erro médio relativo - P) o ganho de umidade sob as diferentes condições térmicas, e a equação de Peleg generalizada melhor representou os dados experimentais. As propriedades termodinâmicas envolvidas na hidratação do trigo foram estimadas, o que nos permitiu concluir que o processo foi endotérmico e não espontâneo.

2.1 INTRODUÇÃO

O trigo (*Triticum spp*) está entre os três cereais mais produzidos no mundo, devido à sua adaptação a diferentes tipos de terreno e clima. A China e a Índia lideram a produção de trigo, com aproximadamente 30,1% e 22,0% da produção mundial, respectivamente (USDA, 2017). Devido à alta produção, o trigo é considerado uma das principais fontes alimentares da humanidade, sendo composto de 77% a 87% de carboidrato, 15% de proteína, 1,5% a 2% de lipídios e 1,5% a 2% de vitaminas e minerais (QUAGLIA, 1991).

A principal forma de consumo de trigo é a farinha, utilizada em pães, bolos, massas e biscoitos. Para a produção de farinha, é necessário submeter o trigo a um processo de hidratação, que pode levar de 6 a 24 horas, para que o grão absorva água suficiente e proporcione uma separação eficiente entre o pericarpo e o endosperma, na

etapa de moagem (EL -DASH, CAMARGO, DIAZ, 1982). Segundo Kent (1987), a hidratação do trigo garante rendimento industrial e qualidade para a farinha, pois a hidratação é capaz de amolecer o pericarpo e retirá-lo sem deixar fragmentos no endosperma. Assim, o fenômeno de transferência de umidade que ocorre no trigo durante a hidratação é de interesse teórico e prático para indústrias de processamento de grãos (HSU, 1984; TAIWO, AKANBI, AJIBOLA, 1998).

Devido à importância das características de hidratação para o processo de moagem do trigo, os modelos matemáticos são amplamente utilizados como ferramenta de controle de qualidade, pois permitem prever e simular o comportamento de absorção da água nos grãos. Modelos matemáticos podem ser empíricos ou fenomenológicos. Os modelos empíricos são obtidos através de correlações matemáticas ajustadas aos dados experimentais, e sua principal vantagem é a facilidade de manipulação e solução. Entre eles, o modelo de Peleg (1988) é um dos mais utilizados na hidratação de grãos, pois apresenta bom ajuste aos dados experimentais, como observado nas pesquisas de Montanuci, Jorge e Jorge (2015) com cevada, Khazaei e Mohammadi (2009) com gergelim, e Borges, Jorge e Jorge (2017) com soja. Os modelos fenomenológicos, por sua vez, consideram os fenômenos envolvidos no processo, como a transferência de massa por difusão ou convecção (COUTINHO et al., 2005), porém, geralmente são complexos por conterem equações diferenciais que exigem soluções numéricas. O modelo Omoto-Jorge (2009), apesar de ser um modelo fenomenológico, possui aplicação e solução simples. Tal modelo foi ajustado para os dados experimentais de hidratação de grãos como milho (MARQUES, JORGE, JORGE, 2014), ervilha (OMOTO et al., 2009) e soja (BORGES, JORGE, JORGE, 2017), em que o ajuste foi satisfatório ao representar os dados experimentais.

Além de compreender a absorção de água nos grãos de trigo e utilizar uma ferramenta de controle, como a modelagem matemática, é necessário conhecer a composição e estrutura dos grãos, uma vez que tais parâmetros são relevantes para a caracterização do processo. Os carboidratos são os componentes mais importantes do trigo, representando cerca de 70% do peso seco. Entre os carboidratos, o amido é o mais importante devido à sua capacidade de absorver água. Tal capacidade está fortemente relacionada ao evento de gelatinização, uma vez que os grânulos de amido sofrem alterações em sua estrutura morfológica quando submetidos a aquecimento no meio aquoso, alterando a região cristalina para amorfa (BLAZEK et al., 2009).

Apesar da importância de se investigar fatores relacionados à hidratação, o efeito da hidratação sobre as características do amido de trigo foi pouco explorado na literatura anterior (MASKAN, 2002; VENGAIAH et al., 2012; KASHANINEJAD e KASHIRI, 2008). Assim, esta pesquisa propõe um estudo mais detalhado da hidratação do trigo e avalia as características morfológicas e térmicas do amido de trigo submetido ao processo de hidratação. Neste trabalho, também foi possível verificar os mecanismos de absorção de água durante a hidratação, por meio de testes com agente traçador (corante). Os dados experimentais da hidratação foram ajustados aos modelos matemáticos de Peleg e Omoto-Jorge, a fim de verificar a qualidade do ajuste e determinar a taxa de transferência de massa e a capacidade máxima de absorção de água na hidratação. A partir da solução dos modelos matemáticos e da identificação dos parâmetros, foi possível obter os modelos generalizados, bem como a estimativa das propriedades termodinâmicas do processo de hidratação, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de grão de trigo cultivar Quartzo, safra 2014 (Paraná-BR), foram doadas pela Cooperativa Castrolanda, localizada no Estado do Paraná, Brasil. Os grãos apresentaram 12,7% de umidade inicial média (base úmida).

2.2.1 EXTRAÇÃO DO AMIDO

A metodologia de extração de amido de grãos *in natura* foi adaptada de Bultosa, Hallb e Taylorc (2002). Os grãos (100 g) foram triturados em moedor de facas (Marconi, MA 630/01/Brasil) e suspensos em água destilada em uma proporção de 1: 2 de trigo: água, em seguida a massa obtida foi passada através de uma peneira de 150 mesh. O filtrado foi suspenso em 100 mL de água destilada e deixado em repouso sob refrigeração durante 12 horas para promover a decantação do amido. O sobrenadante formado foi removido e a fração decantada foi novamente suspensa em 100 mL de água destilada e centrifugada para promover a separação do amido. Feito isso, o amido foi seco em um forno de circulação de ar durante 24 horas a uma temperatura de

aproximadamente 38°C. Após esse período, o amido foi moído com pistilo, peneirado (200 mesh) e armazenado em dessecador até a análise.

2.2.2 ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO

Os ensaios de hidratação foram realizados à 30°C, 40°C, 50°C e 60°C por 600 minutos em banho termostático (SOLAB / SL-155/22 / Brasil). O tempo de hidratação de 600 minutos foi escolhido com base em testes preliminares, e corresponde ao período em que a umidade atingiu em equilíbrio em todas as temperaturas. Para determinar o teor de umidade e densidade, foram adicionados 140 g de amostras de grãos de trigo em béqueres de 600 mL contendo 280 mL de água (1:2), em triplicata. As amostras foram coletadas em tempos predeterminados: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480, 510, 540, 570 e 600 minutos. A densidade de grãos (ρ_g) foi determinada deslocando-se um volume de água por 50 grãos para um tubo cilíndrico graduado (10 mL), contendo 5 mL de água destilada. O raio (r) é estimado a partir do volume médio do grão e considerando a geometria esférica. O teor de umidade dos grãos em base úmida (bu) foi determinado por secagem em estufa a 105°C por 24 horas (QUIMIS / Q317.B242 Brasil) de acordo com a AOAC (1995).

2.2.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO AMIDO DE TRIGO

A gelatinização do amido foi caracterizada pelo uso da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC 8500, Perkin Elmer, EUA), e os procedimentos para o uso do equipamento foram adaptados de Balbinoti, Jorge e Jorge (2018). A amostra de amido foi suspensa em água numa proporção de 1: 4 (amido: água). Esta solução foi colocada em uma panela de alumínio de 50 μ L, hermeticamente fechada com uma prensa. O material foi submetido ao tratamento térmico na faixa de 25°C a 100°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O equipamento foi calibrado com índio (99,99% de pureza, ponto de fusão 156,6°C, DH = 28,56 μ g-1), e uma panela vazia foi utilizada como referência. As temperaturas: inicial (T_0), pico (T_p) e final (T_f) de gelatinização (°C) foram registradas, e a entalpia de gelatinização (ΔH_g) foi determinada pela curva endotérmica gerada pelo programa Pyris.

2.2.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO AMIDO E DO GRÃO DE TRIGO

A morfologia do amido e do grão de trigo foi caracterizada com o uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (VEGA 3LMV, Tescan, República Tcheca). O amido foi metalizado com ouro, e o grão foi cortado e fixado no suporte com fita de cobre. O diâmetro dos grânulos de amido foi determinado usando o software ImageJ (FERREIRA e RASBAND, 2012). O diâmetro de 10 grânulos de amido foi medido, assim o diâmetro médio e o desvio padrão foram obtidos.

2.2.5 COMPORTAMENTO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA NO TRIGO

O comportamento da absorção de água o trigo foi investigado a partir das características morfológicas do grão e de testes de hidratação com corante. Amostras de trigo foram submetidas à hidratação com 0,15g/100ml de corante azul de metileno em banho termostático (SOLAB/SL-155/22/Brasil) a 50°C por 10 horas, conforme metodologia adaptada por (Miano, García, & Augusto, 2015). As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e os grãos foram removidos da solução com corante, cortados longitudinalmente e as imagens foram registradas por meio de fotografia digital com resolução de 16 MP.

2.2.5 MODELOS MATEMÁTICOS

2.2.5.1 Modelo de Peleg

O modelo de Peleg (1988) descreveu o fenômeno da absorção de água nos grãos de trigo. Este modelo é empírico e possui dois parâmetros (k_1 e k_2) (Equação 2.1).

$$U(t) = U_0 + \frac{t}{(k_1 + k_2 t)} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde $U(t)$ é a umidade em base úmida (%) em função do tempo t (min), e U_0 é o teor de umidade inicial do grão; k_1 ($\text{min} \cdot \%^{-1}$) e k_2 ($\%^{-1}$) são os parâmetros do modelo, que estão relacionados à taxa de transferência de massa e à capacidade máxima de absorção de água, respectivamente (Turhan, Sayer, Gunasekaran, 2002).

Neste estudo, o teor de umidade de equilíbrio (U_e) foi obtido experimentalmente, entretanto é possível estimar o teor de umidade de equilíbrio (U_e) a partir do valor de k_2 . Considerando $t \rightarrow \infty$ na Equação 1, é obtida uma relação entre U_e (%) e k_2 (Equação 2.2) (Peleg, 1988).

$$U_e = U_0 + \frac{1}{k_2} \quad (\text{Equação 2.2})$$

A umidade experimental foi obtida nas diferentes temperaturas de hidratação e comparada com a umidade obtida pela Equação 2.2.

2.2.5.2 Modelo Omoto-Jorge

A partir dos valores de U_{bu} e ρ_g , obtidos experimentalmente, a concentração de água de trigo foi determinada (ρ_A) (Equação 2.3).

$$\rho_A = U_{bu} \rho_g \quad (\text{Equação 2.3})$$

A variação da massa de água no grão ($\rho_A V$) em função do tempo (t) é representada pela Equação 2.4, onde A é a área externa do grão, V é o volume e N_A é o fluxo de massa de água ($\text{g cm}^2/\text{min}$).

$$\frac{d(\rho_A V)}{dt} = N_A A \quad (\text{Equação 2.4})$$

A Equação 2.4 é a base do modelo Omoto-Jorge e foi obtida a partir do balanço de massa no estado transiente de hidratação. Concentração de água homogênea, volume constante e geometria esférica foram considerados. O N_A é definido como $N_A = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A)$. Substituindo as relações matemáticas, obteve-se a equação diferencial do modelo (Equação 2.5).

$$\frac{d(\rho_A V)}{dt} = \frac{3k_s}{r_0} (\rho_{Aeq} - \rho_{A0}) \quad (\text{Equação 2.5})$$

O modelo Omoto-Jorge foi proposto por Omoto et al. (2009). Este modelo apresenta dois parâmetros, o coeficiente de transferência de massa por convecção, k_s ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), e a concentração de água no grão em equilíbrio, ρ_{Aeq} (g/mL). Onde $\rho_A(t)$ é a concentração de água no grão (g/mL) como uma função do tempo t (min), r_0 é constante e foi considerado o raio inicial (cm), e ρ_{A0} é a concentração de água no grão no tempo inicial (g/mL).

Para o ajuste dos modelos matemáticos, a geometria do trigo foi considerada esférica com base em estudos de outros autores, (MAYOLLE et al., 2012; GASTÓN, ABALONE, GINER 2002), os quais estudaram a cevada e o trigo e encontraram uma diferença desprezível ao considerar como geometria esférica e elipsoide.

2.2.5.3 Análise do ajuste dos modelos matemáticos

O ajuste dos modelos matemáticos foi obtido por regressão não linear, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt. E foi analisado usando a raiz quadrada do erro médio (RMSE) (Equação 2.6) e o erro médio relativo (P) (Equação 2.7) (BORGES, JORGE, JORGE, 2017).

$$\text{RMSE} = 100 \sqrt{\frac{1}{n} \sum \left(\frac{Y - \hat{Y}}{Y} \right)^2} \quad (\text{Equação 2.6})$$

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Onde Y é o valor experimental, \hat{Y} é o valor estimado pelo modelo e n é a quantidade de dados observados.

2.2.6 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As equações de Peleg e Omoto-Jorge generalizadas foram obtidas. Para tanto, a influência da temperatura foi introduzida nos parâmetros do modelo que são sensíveis à temperatura, usando a equação de Arrhenius (Equação 2.8).

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 2.8})$$

Onde k representa os parâmetros dos modelos que são sensíveis à temperatura, k_1 para o modelo Peleg e K_s para o modelo Omoto-Jorge, k_0 é conhecido como a constante Arrhenius, E_a é a energia de ativação (J/mol), R é o constante universal dos gases (8.314 J/mol K) e T é a temperatura (K).

A partir da energia de ativação (E_a) da equação generalizada de melhor ajuste, foi possível determinar as propriedades termodinâmicas: entalpia (ΔH) (Equação 2.9), entropia (ΔS) (Equação 2.10) e energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 2.11) (JIDEANI e MPOTOKWANA, 2009).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (\text{Equação 2.9})$$

$$\Delta S = R \left(\ln k_0 - \ln \left(\frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T \right) \quad (\text{Equação 2.10})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 2.11})$$

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

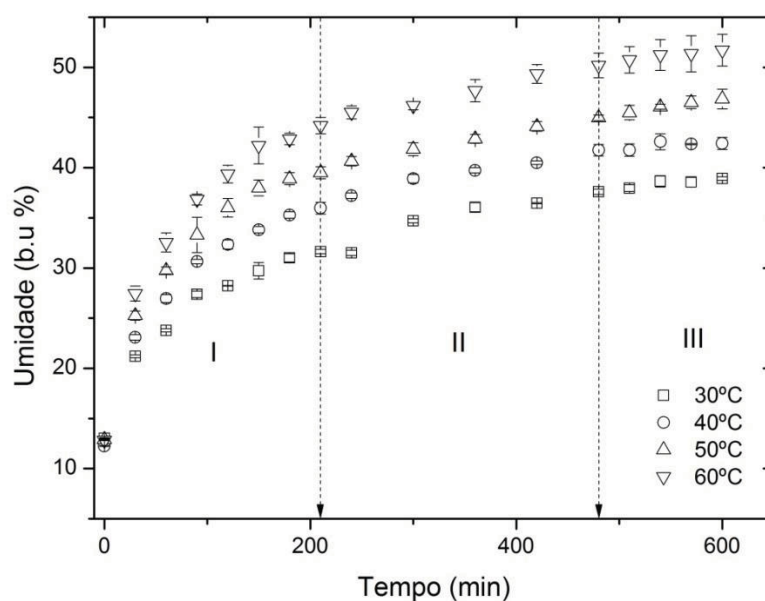
2.3.1 CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS

A cinética de hidratação foi dividida em fases (Fase I, Fase II e Fase III), as quais foram determinadas com base nos principais mecanismos de transporte de água para o grão, segundo Borges, Jorge e Jorge (2017). Além disso, neste estudo, a taxa de hidratação e a estrutura dos grãos também determinaram as fases (Figura 2.1).

A Fase I ocorreu nos primeiros 210 minutos de hidratação, nos quais o grão apresentou alta absorção de umidade, em todas as temperaturas. Isso pode ser favorecido pela alta presença de fibras e algumas rachaduras no pericarpo dos grãos (QUAGLIA, 1991), que contribuem para a rápida entrada de água no início da hidratação por mecanismo de capilaridade (BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004; BECKER, 1960). Borges, Jorge e Jorge (2017) estudaram grãos de soja e observaram

esse comportamento na fase I, e também o atribuíram à presença de poros na superfície do grão. Além da capilaridade, os mecanismos de difusão e adsorção estão presentes nessa fase (BECKER, 1960). Na Fase I, o grão iniciou a hidratação com um valor de umidade de 12,7% e absorveu, em média, 25,1% de umidade em todas as temperaturas de hidratação. Esta fase é responsável por 77,4% da umidade total absorvida.

FIGURA 2.1 - COMPORTAMENTO CINÉTICO (UMIDADE) EM GRÃOS DE TRIGO EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS (30°C - 60°C), DURANTE 600 MIN.



FONTE: O autor (2018)

As Fases II e III caracterizam-se pela entrada de água no grão por meio do mecanismo de difusão, que é responsável pelo transporte da água até camadas mais profundas do grão, atingindo o equilíbrio hídrico em longos períodos de hidratação (Figura 2.1). Os grãos absorveram, em média, 5,80% e 1,34% de umidade nas Fases II e III, respectivamente.

Os valores de umidade de equilíbrio que correspondem às temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C foram de 38,9%, 42,4%, 46,8% e 51,7%, respectivamente. Esses valores foram obtidos experimentalmente. Quanto maior a temperatura de hidratação, maior a taxa de absorção de água (KASHANINEJAD e KASHIRI, 2008), principalmente devido ao aumento das vibrações das moléculas de água (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018). Isso pode ser observado quando, na temperatura de 60°C, a umidade é 24% maior que a temperatura de 30°C, para os mesmos tempos de processo

(Figura 2.1). Oliveira et al. (2013), Kashaninejad e Kashiri (2008) e Vengaiah et al. (2012) observaram esse comportamento e atribuíram isso ao coeficiente de difusão. Além do trigo (MASKAN, 2002; KORNARZYŃSKI, PIETRUSZEWSKI, ŁACEK 2002; KASHANINEJAD e KASHIRI, 2008), esse comportamento durante a hidratação é característico de outros produtos agrícolas, como grão-de-bico (PRAMIU et al., 2015), feijão (OLIVEIRA et al., 2013), soja (BORGES, JORGE, JORGE, 2017) e cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2015).

2.3.2 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

No que diz respeito ao comportamento do amido nas diferentes temperaturas de hidratação, a gelatinização do amido não foi identificada nas curvas cinéticas (Figura 2.1), diferentemente do observado por Maskan (2002), que estudou grãos de trigo e associou o comportamento anormal da curva cinética à 70 °C com a gelatinização do amido. Kashaninejad e Kashiri (2008) identificaram o início da gelatinização do trigo na curva a 65 °C devido à maior absorção de água nesta temperatura.

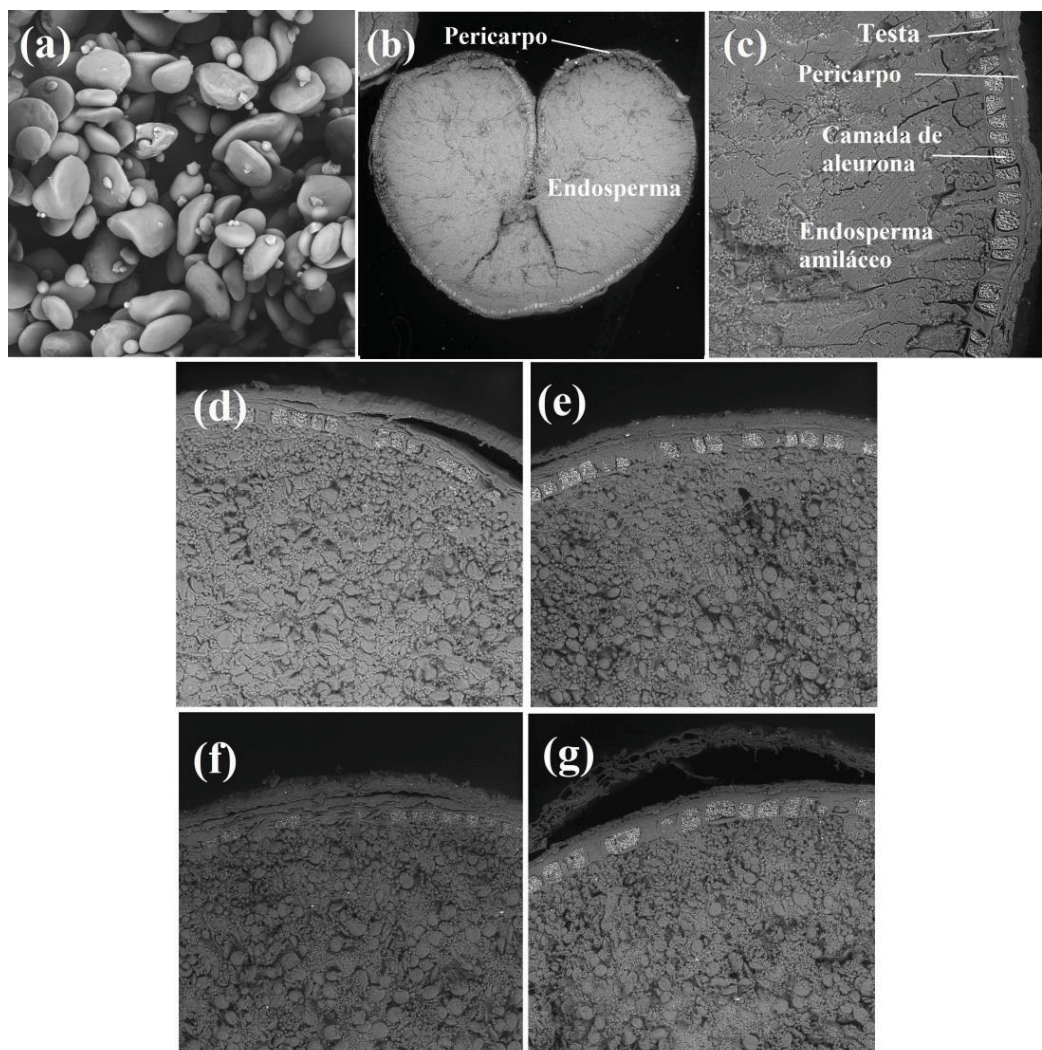
O amido foi submetido à análise térmica e é possível identificar que a gelatinização inicia em 53°C (T_0) e termina em 61°C (T_f). Com base nesses valores e na curva cinética, o início da gelatinização ocorreu apenas nos grãos hidratados a 60°C. Yonemoto, Calori-Domingues e Franco (2007) e Rosicka-Kaczmarek et al. (2016) encontraram resultados semelhantes com outras cultivares de trigo.

A entalpia de gelatinização (ΔH_g) foi de 1,4 J/g, menor que os valores encontrados por Rosicka - Kaczmarek et al. (2016) e Yonemoto, Calori-Domingues e Franco (2007), os quais encontraram valores entre 2,4 J/g e 3,2 J/g, e entre 8,12 J/g e 12,33 J/g para outras cultivares de trigo, respectivamente. A entalpia de gelatinização é um processo endotérmico, que requer energia em forma de calor para que ocorra o evento de gelatinização (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018). Valores baixos de ΔH_g ocorrem devido à maior proporção de amilopectina de cadeia curta (CHUNG, HOOVER, LIU, 2009). Em relação à morfologia do amido *in natura*, observa-se a presença de diferentes tamanhos de grânulos, que podem ser enquadrados em duas classes: a classe dos pequenos grânulos, com diâmetro médio de $5,08 \pm 1,8 \mu\text{m}$; e a classe dos grandes grânulos, com diâmetro médio de $18,93 \pm 3,9 \mu\text{m}$ (Figura 2.2a).

Duas classes de tamanhos de grânulos de amido caracterizam uma distribuição bimodal (YONEMOTO, CALORI-DOMINGUES e FRANCO, 2007).

O grão de trigo (*in natura* e hidratado) foi analisado com o uso de MEV, a fim de verificar sua estrutura e as alterações que ocorreram no endosperma durante a hidratação, principalmente no que diz respeito à gelatinização do amido. Na seção transversal do grão com ampliação de 100× é possível observar o endosperma e o pericarpo (Figura 2.2b). O endosperma, constituído essencialmente por amido, é composto pela camada de aleurona e pelo endosperma amiláceo (Figura 2.2c) (KENT, 1987; QUAGLIA, 1991).

FIGURA 2.2 - MICROGRAFIA DO AMIDO DE TRIGO (a). MICROGRAFIA (SEÇÃO TRANSVERSAL) DO GRÃO *IN NATURA* COM AMPLIAÇÃO DE 100X (b) E 500X (c), E DOS GRÃOS HIDRATADOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS: 30°C (d), 40°C (e), 50°C (f) E 60°C (g); DURANTE 600 MIN (COM AMPLIAÇÃO DE 500X).



FONTE: O autor (2018)

Durante a hidratação, os grânulos de amido aumentaram em volume, devido à capacidade do amido em absorver água (Figuras 2.2d, 2.2e, 2.2f, 2.2g). Esta capacidade está relacionada ao evento de gelatinização, uma vez que os grânulos de amido sofrem alterações em sua estrutura morfológica quando submetidos a aquecimento em meio aquoso. A gelatinização ocorre a certa temperatura e em quantidade suficiente de água, e começa com a ruptura da região cristalina e a entrada de água e, finalmente, a ruptura do grânulo (COPELAND et al., 2009). Tal ruptura do grânulo não foi observada em nenhuma das temperaturas de hidratação neste estudo, mas apenas a gelatinização parcial.

Além das alterações do amido no endosperma, observou-se também o descolamento do pericarpo no grão, sendo este considerado o objetivo principal da hidratação (Figuras 2.2d e 2.2g). O amolecimento e desprendimento do pericarpo facilitam o processo de moagem e evitam a contaminação do endosperma pelo pericarpo, o que, por sua vez, garante a qualidade da farinha ao final do processo.

Com base nas curvas cinéticas (Figura 2.1), na temperatura de gelatinização e na morfologia do grão (Figura 2.2), foi observada a entrada de água e o aumento do tamanho dos grânulos durante a hidratação. No entanto, os grânulos de amido não se romperam e a gelatinização completa do amido não ocorreu.

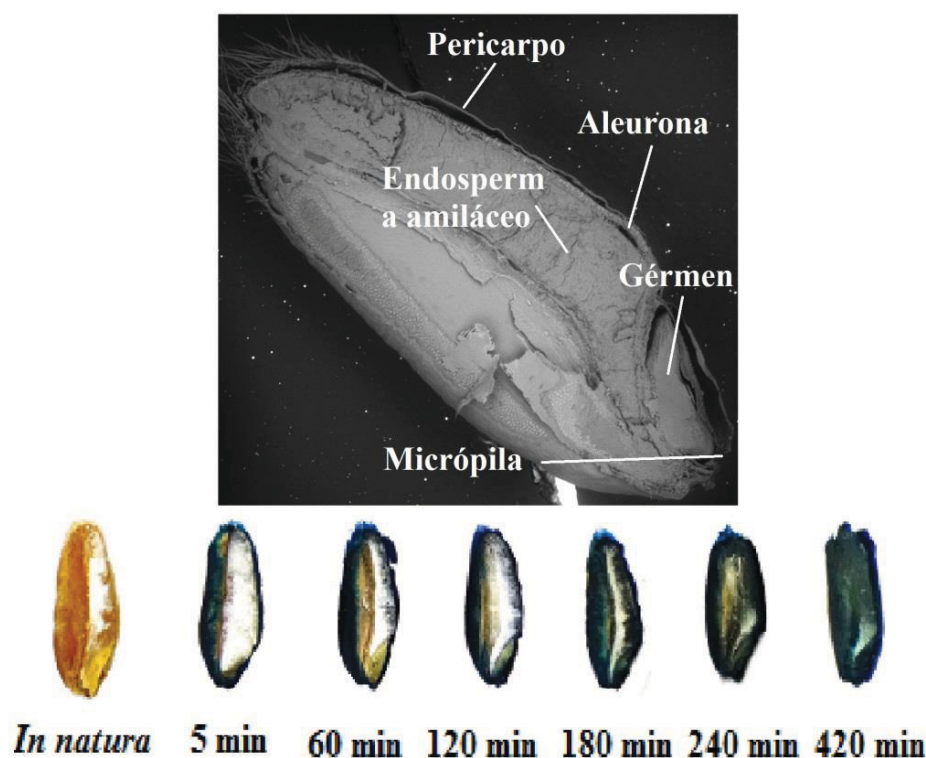
2.3.3 COMPORTAMENTO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA

Para compreender o comportamento de absorção de água no interior do grão durante a hidratação, além de analisar a morfologia do trigo por cortes transversais (Figura 2.2), foi necessário analisar o grão por corte longitudinal e realizar a hidratação do trigo com agente traçador (corante azul de metileno) (Figura 2.3).

Por meio do corte longitudinal do trigo foi possível observar a micrópila, que é um pequeno orifício através do qual a raiz se desenvolve durante a germinação e geralmente é a região de maior permeabilidade, permitindo a entrada de água durante a hidratação (Figura 2.3) (RATHJEN, STROUNINA, MARES, 2009). Essas informações tornam-se evidentes quando observamos as imagens dos grãos hidratados com corante (Figura 2.3), em que os grãos hidratados por 5, 60 e 120 minutos apresentaram extremidades inferiores mais escuras, sugerindo que a entrada de água se iniciou pela micrópila, por capilaridade. Ao mesmo tempo, a água entrou no pericarpo por

capilaridade em grãos hidratados até 180 minutos. Rathjen, Strounina e Mares (2009) e Miano, García e Augusto (2015) também observaram esse comportamento em seus estudos.

FIGURA 2.3 – MICROGRAFIA DO CORTE LONGITUDINAL DO TRIGO *IN NATURA* (AUMENTO DE 100×) E COMPORTAMENTO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA DURANTE A HIDRATAÇÃO COM CORANTE AZUL DE METILENO À 50°C.



FONTE: O autor (2018)

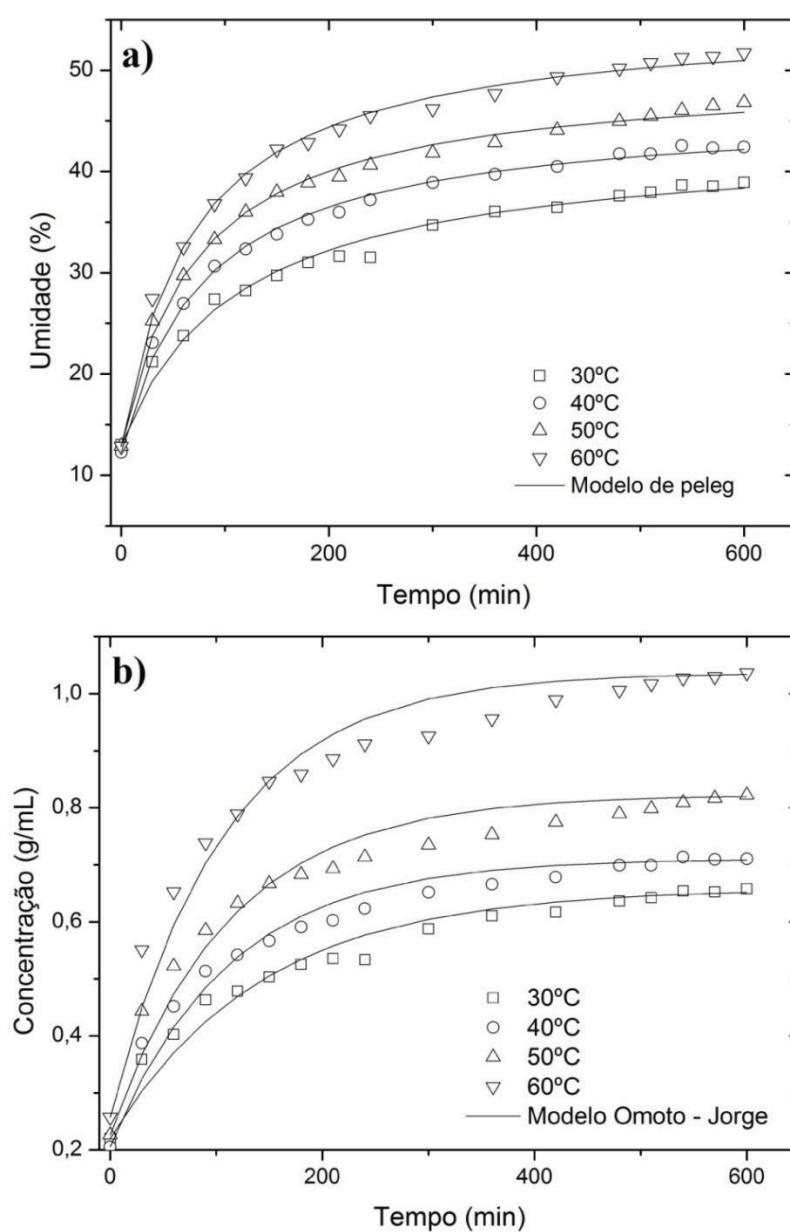
A testa, camada da semente firmemente aderida ao pericarpio, foi vista na seção transversal em um nível de ampliação de 500X (Figura 2.2c). Moss (1973) ressalta que a testa é uma das principais barreiras contra a entrada de água no grão, já que tem um caráter hidrofóbico. Portanto, sugere-se que o pericarpio absorveu rapidamente a água por capilaridade, mas a testa dificultou a entrada de água no grão. Esse comportamento pode ser observado no estudo com o corante (Figura 3.3), que mostra que apenas aos 240 minutos a água atingiu o centro do grão e, aos 420 minutos, as imagens sugerem que o grão entrou em equilíbrio de umidade.

2.3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

2.3.3.1 Parâmetros dos modelos

Os modelos de Peleg e Omoto-Jorge foram ajustados aos dados experimentais de hidratação do trigo e resultaram em ajuste satisfatório, com P e RMSE médio de 2,03% e $9,13 \times 10^{-2}$, respectivamente (Figura 2.4).

FIGURA 2.4 - PREVISÃO DOS MODELOS DE PELEG (a) E OMOTO-JORGE (b) NA HIDRATAÇÃO DE TRIGO (30°C - 60°C), DURANTE 600 MINUTOS.



FONTE: O autor (2018)

Os parâmetros k_1 e k_2 do Modelo de Peleg referem-se à taxa de transferência de massa e à capacidade máxima de absorção de água, respectivamente, e o k_s do Modelo Omoto-Jorge refere-se ao coeficiente de transferência de massa (Tabela 2.1).

TABELA 2.1 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG (k_1 E k_2) OMOTO-JORGE (k_s) EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS DE HIDRATAÇÃO (30°C - 60°C).

Temperatura (°C)	Parâmetros					
	k_1 (min.% ⁻¹)	Desvio k_1	k_2 (% ⁻¹)	Desvio k_2	k_s (cm.min ⁻¹)	Desvio k_s
30	3,78	0,24	$33,2 \times 10^{-3}$	$0,84 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-4}$	$0,2 \times 10^{-4}$
40	2,35	0,096	$29,5 \times 10^{-3}$	$0,37 \times 10^{-3}$	$5,48 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$
50	1,95	0,085	$27,1 \times 10^{-3}$	$0,34 \times 10^{-3}$	$5,47 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$
60	1,63	0,066	$23,5 \times 10^{-3}$	$0,27 \times 10^{-3}$	$5,63 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$

FONTE: O autor (2018)

Os valores de k_1 e k_2 diminuíram com o aumento da temperatura, mas os valores de k_2 não apresentaram variação significativa. Esse comportamento também foi observado no estudo de Vengaiah et al. (2012), com outra cultivar de trigo. Quanto menor o k_2 , maior a absorção de água do produto. Assim, a absorção máxima de água ocorreu em temperaturas maiores, em especial à 60°C. Maskan (2002) observou esse comportamento ao estudar a hidratação de grãos de trigo a temperaturas entre 20°C e 70°C, variando de 2,00 min%⁻¹ a 0,980 min%⁻¹ para os valores k_1 e 0,0076%⁻¹ a 0,029%⁻¹ para k_2 .

O parâmetro k_2 permitiu que a Equação 2.2 fosse usada para estimar o conteúdo de umidade de equilíbrio. Os valores encontrados foram 43,2% para 30°C, 46,1% para 40°C, 49,8% para 50°C e 55,4% para 60°C. Quando esses valores foram comparados aos dados de umidade obtidos experimentalmente, foi possível observar que os valores estimados foram 7,61% maiores que os experimentais. Este resultado deve-se ao fato de que a equação fornece a quantidade máxima de umidade que o grão atingiria a uma dada temperatura, uma vez que o tempo tende ao infinito ($t = \infty$). Estudos prévios com leite em pó e arroz também apresentaram esse comportamento (PELEG, 1988). Os valores estimados para esses produtos foram 21,3% (leite em pó), 10,8% (arroz hidratado a 30°C) e 11,8% (arroz hidratado a 50°C) maior que a umidade obtida experimentalmente.

Quanto ao parâmetro do modelo de Omoto-Jorge, os valores de k_s aumentaram com o aumento da temperatura, conforme observado em estudos anteriores com milho (MARQUES, JORGE, JORGE, 2014), ervilha (OMOTO et al., 2009) e soja (COUTINHO et al., 2007, FRACASSO et al., 2014; BORGES, JORGE, JORGE, 2018).

Isso demonstra a dependência desse parâmetro em função da temperatura. Marques, Jorge e Jorge (2014) sugerem que esse comportamento indica um aumento na taxa inicial de absorção de água dos grãos em temperaturas mais altas.

Os valores de k_s para a hidratação do trigo variaram de $4,17 \times 10^{-4}$ à $5,63 \times 10^{-4}$ $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 30°C à 60°C (Tabela 2.1). Já os valores de k_s da hidratação de diferentes cultivares de milho na faixa de 40°C à 67°C foram, em média, $0,038 \times 10^{-4}$ à $0,10 \times 10^{-4}$ (MARQUES, JORGE, JORGE, 2014), da hidratação de soja na faixa de 30°C à 60°C foram $14,5 \times 10^{-4}$ à $51,8 \times 10^{-4}$ (BORGES, JORGE, JORGE, 2018), e da hidratação de ervilha na faixa de 20°C à 50°C foram de $11,1 \times 10^{-4}$ à $31,4 \times 10^{-4}$ (OMOTO et al., 2009). Nota-se algo em comum nos valores de k_s para os diferentes grãos, que o parâmetro é sensível ao aumento da temperatura, porém os valores diferem devido às características estruturais de cada grão.

2.3.3.2 Modelos generalizados

Um modelo generalizado fornece informações sobre a umidade dos grãos durante a hidratação em função do tempo e da temperatura. Para o desenvolvimento do modelo de Peleg generalizado, observou-se que k_1 e k_2 foram sensíveis ao aumento da temperatura, porém k_1 teve maior influência e, sendo assim, foi inversamente relacionado à equação de Arrhenius (SOPADE, AJISEGIRI, BADAU, 1992) (Equação 2.12). Já o parâmetro k_2 se ajustou bem a uma função exponencial decrescente, com inverso da temperatura. Para o desenvolvimento do modelo generalizado de Omoto-Jorge, o parâmetro k_s foi diretamente relacionado à temperatura (Equação 2.13).

$$\frac{1}{k_1(T)} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 2.12})$$

$$K_s(T) = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 2.13})$$

Onde k_0 e E_a (energia de ativação) foram ajustados por regressão não linear, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J / mol} \cdot \text{K}$) e T é a temperatura de hidratação (K).

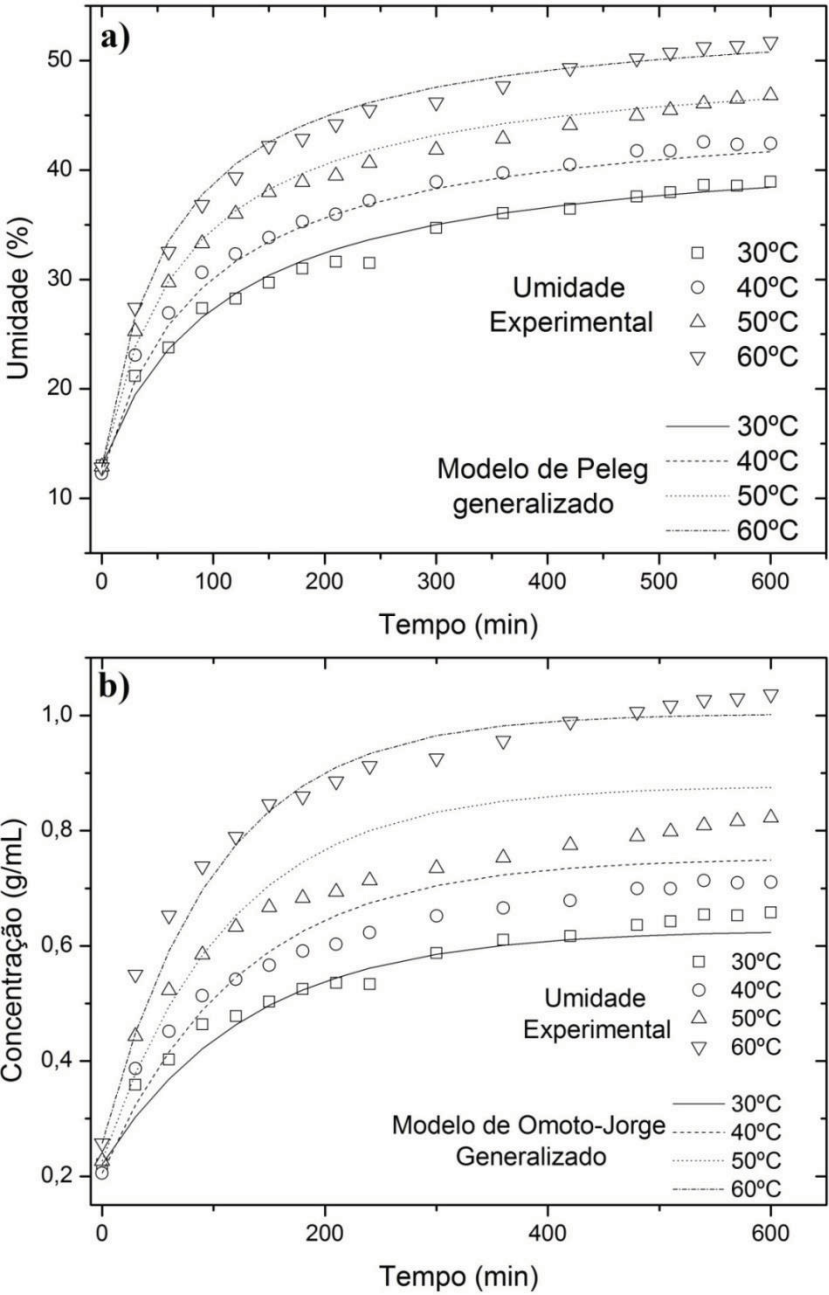
A equação 2.12 e a função exponencial para k_2 foram substituídas no modelo de Peleg (Equação 2.1) e o modelo de Peleg generalizado foi obtido (Equação 2.14). A equação 2.13 e a função linear de temperatura ($\rho_{Aeq} = 0,0125T - 3,16$) foram substituídas no modelo Omoto-Jorge (Equação 2.5) e o modelo generalizado de Omoto-Jorge foi obtido (Equação 2.15).

$$U(T, t) = U_0 + \frac{t}{\left(\frac{1}{7393,49e^{\left(\frac{-25761,1}{RT} \right)}} + \frac{1}{1169,63e^{\left(\frac{-9227,7}{RT} \right)}} \right)} \quad (\text{Equação 2.14})$$

$$\rho_A(T, t) = -e^{\left(\frac{-3 \left(0,0093e^{\left(\frac{-7635}{RT} \right)} \right)}{0,18} t \right)} \left((0,0125T - 3,16) - \rho_{A0} \right) + (0,0125T - 3,16) \quad (\text{Equação 2.15})$$

Os modelos generalizados de Peleg e Omoto-Jorge apresentaram bom ajuste aos dados experimentais de hidratação (Figura 2.5). O modelo de Peleg generalizado apresentou o melhor ajuste, com valores médios de 1,95% e $8,04 \times 10^{-2}\%$ para P e RMSE, respectivamente (Tabela 2.2). Para que um modelo matemático seja aceitável e satisfatório para descrever um processo, o valor de P deve ser menor que 10% e RMSE menor que 5% (MOHAPATRA e RAO, 2005). Assim, os dois modelos generalizados representaram satisfatoriamente os dados experimentais desse processo de hidratação, com valores de P abaixo de 8,22% e valores de RMSE abaixo de $34,0 \times 10^{-2}\%$.

FIGURA 2.5 - PREVISÃO DOS MODELOS GENERALIZADOS DE PELEG (a) E OMOTO-JORGE (b) NA HIDRATAÇÃO DE TRIGO (30°C - 60°C), DURANTE 600 MINUTOS.



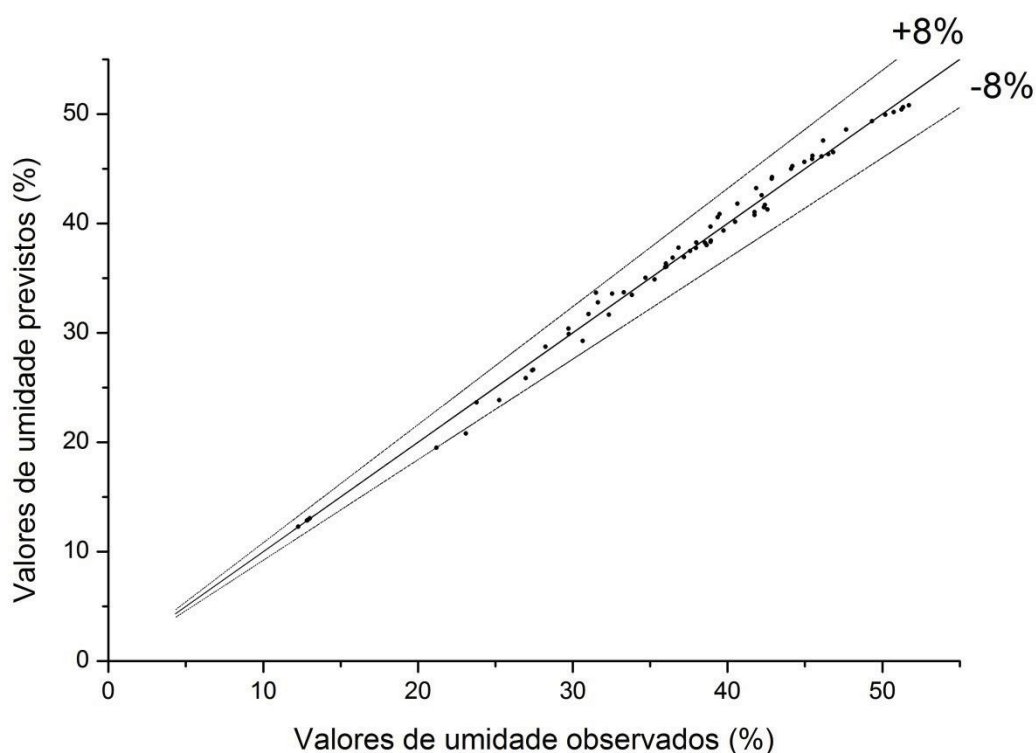
FONTE: O autor (2018).

TABELA 2.2 - ANÁLISE DO AJUSTE (P E RMSE) DOS MODELOS GENERALIZADOS DE PELEG E OMOTO-JORGE.

T (°C)	Modelo de Peleg Generalizado		Modelo de Omoto-Jorge Generalizado	
	P	RMSE	P	RMSE
30	2,04	$8,42 \times 10^{-2}$	4,07	$16,8 \times 10^{-2}$
40	2,24	$9,25 \times 10^{-2}$	6,42	$26,5 \times 10^{-2}$
50	1,70	$7,02 \times 10^{-2}$	8,22	$34,0 \times 10^{-2}$
60	1,81	$7,46 \times 10^{-2}$	3,69	$15,2 \times 10^{-2}$
Média	1,95	$8,04 \times 10^{-2}$	5,60	$23,1 \times 10^{-2}$

FONTE: O autor (2018).

FIGURA 2.6 - DESVIO DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG NA HIDRATAÇÃO DE TRIGO.



FONTE: O autor (2018)

O modelo generalizado de Peleg, que foi o modelo que melhor representou os dados experimentais de hidratação, previu a umidade experimental a qualquer momento durante o processo de hidratação, em qualquer uma das temperaturas experimentais investigadas, com um desvio máximo de 8% (Figura 2.6).

2.3.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

O conhecimento das propriedades termodinâmicas da imersão sólido-líquido é importante para entender o processo de hidratação. Propriedades termodinâmicas como entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram determinadas a partir de E_a e fornecem informações sobre a espontaneidade da reação, a energia a ser fornecida e a energia liberada pelo processo (OULAHNA et al., 2012).

E_a representa a quantidade de energia necessária para as moléculas se reorganizarem e para o processo ocorrer (KORETSKY, 2007). A E_a utilizada para determinar as propriedades termodinâmicas foi obtida a partir do modelo generalizado com o melhor ajuste, o Modelo Peleg (25,7 kJ/g.mol). O valor da energia de ativação foi

menor quando comparado ao cultivar de trigo estudado por Kashaninejad e Kashiri (2008) (34,2 kJ/g.mol), e maior comparado a outro cultivar de trigo estudado por Maskan (2002) (12,0 kJ/g.mol). O fato de o trigo necessitar de mais ou menos energia em relação ao processo de hidratação de outras cultivares de trigo possivelmente está relacionado a fatores como composição química dos grãos e umidade (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2015).

A entalpia fornece informações sobre as mudanças de energia sob pressão constante e refere-se à energia das ligações, ao desenvolvimento de forças intermoleculares entre o solvente e a superfície adsorvente e entre o solvente e as moléculas adsorvidas (OULAHNA et al., 2012). A entalpia do processo de hidratação dos grãos de trigo resultou no valor médio de 23,1 kJ/mol. Valores positivos de entalpia indicam que a hidratação de grãos de trigo está associada a transformações endotérmicas, aumentando a entalpia do sistema ($\Delta H > 0$). Quando se trata de hidratação de grãos, certa quantidade de energia é armazenada nas ligações intermoleculares do grão, mas com a entrada de água ocorre o rearranjo das ligações e a alteração da energia armazenada.

Entropia define o grau de desordem ou aleatoriedade das moléculas de água em um sistema, enquanto também quantifica a mobilidade de moléculas de água adsorvidas (MCMINN e MAGEE, 2003). A entropia do processo de hidratação do grão de trigo resultou em um valor médio de - 0,172 kJ/molK. Valores negativos de entropia indicam que o processo de hidratação ocorreu sem um aumento significativo na desordem do sistema (BORGES, JORGE, JORGE, 2017), e Jideani e Mpotokwana (2009) argumentam que tal sistema é menos aleatório e entropicamente desfavorável. Valores negativos de entropia também foram observados no estudo de Borges, Jorge e Jorge (2017) com soja, Balbinoti, Jorge e Jorge (2018) com arroz, Shafaei, Masoumi e Roshan (2014) com feijão e grão-de-bico, e Miano, Sabadoti e Augusto (2018) com feijão.

A energia livre de Gibbs (ΔG) é a força motriz para o processo ocorrer à temperatura e pressão constantes. Uma mudança no ΔG geralmente está relacionada a mudanças na entalpia ou entropia e seu sinal informa sobre a espontaneidade da reação (OULAHNA et al., 2012). Valores positivos de ΔG indicam que a reação não é espontânea e expressa a absorção de energia da área ao redor do sistema (SHAFAEI, MASOUMI, ROSHAN, 2014), como ocorreu neste estudo ($\Delta G = 77,72$ kJ/mol) e na pesquisa de Miano, Sabadoti e Augusto (2018) com feijão, Jideani e Mpotokwana (2009) com amendoim bambara, Montanuci, Jorge e Jorge (2013) com cevada. O fato

da hidratação ser um processo não espontâneo parece ser contraditório, segundo Miano, Sabadoti e Augusto (2018), no entanto, as propriedades termodinâmicas avaliadas podem estar relacionadas à formação de intermediários e não ao produto final.

2.4 CONCLUSÕES

A absorção de água no grão de trigo apresentou influência da temperatura do sistema, e um dos fatores é o aumento das vibrações das moléculas de água. Com base nas curvas cinéticas, na temperatura de gelatinização (53°C) e na morfologia do amido e do grão, foi observada a difusão de água e o aumento do tamanho dos grânulos durante a hidratação. No entanto, o início da gelatinização provavelmente ocorreu apenas nos grãos hidratados a 60°C, e a gelatinização completa não foi observada.

Os testes de hidratação com corante indicam que a entrada de água no grão de trigo começa através da micrópila e do pericarpo do grão, por capilaridade. O pericarpo absorve rapidamente a água por capilaridade, mas a testa, um revestimento de sementes de caráter hidrofóbico, dificulta a entrada de água no grão. Esse comportamento foi observado no estudo com o corante, que mostrou que somente aos 240 minutos a água atingiu o centro do grão e aos 420 minutos, as imagens sugerem que o grão entrou em equilíbrio hídrico.

O modelo de Peleg e Omoto-Jorge permitiu descrever satisfatoriamente o ganho de umidade sob várias condições térmicas. O modelo de Peleg generalizado e o modelo generalizado de Omoto-Jorge foram obtidos, e o modelo de Peleg generalizado melhor representou os dados experimentais. A partir do modelo generalizado de melhor ajuste, determinou-se a energia de ativação (25,7 kJ/g.mol) e as propriedades termodinâmicas. Isso nos permite concluir que o processo é endotérmico e não espontâneo.

Os resultados deste estudo permitiram uma melhor caracterização e compreensão do processo de hidratação, bem como das mudanças e dos fenômenos envolvidos no processo.

CAPÍTULO 3: INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA

RESUMO

A operação periódica é uma técnica que aumenta o desempenho de processos com foco na imposição de um regime operacional transiente, no entanto, ainda não foi empregada na hidratação industrial de grãos. Portanto, este capítulo teve o objetivo de investigar a operação periódica do processo de hidratação de grãos de trigo com modulação da temperatura. Experimentos de hidratação periódica foram realizados considerando as temperaturas de hidratação isotérmica com amplitude de 10°C e 20°C. Com o objetivo de comparar o desempenho da operação periódica com a operação isotérmica, os experimentos de hidratação foram realizados em três temperaturas médias: 22°C, 30°C e 40°C. Modelos cinéticos foram estudados, dentre eles o modelo de difusão generalizado apresentou o melhor ajuste com desvio máximo de 7% dos pontos experimentais. A hidratação a 30°C e 40°C com 20°C de amplitude intensificou o processo de hidratação, com aumento na taxa de transferência de massa levando a uma redução de 33% no tempo de processo. Este estudo comprova que a operação periódica com oscilação de temperatura é uma estratégia altamente promissora para a intensificação do processo de hidratação.

3.1 INTRODUÇÃO

A operação periódica é uma técnica utilizada para melhorar o desempenho de processos (SILVESTON e HUDGINS, 2013) e consiste na modulação contínua das condições de operação, como temperatura, em um dado período e amplitude (DEFENDI, PARAÍSO, JORGE, 2016). Uma característica essencial de uma operação periódica é que a variável manipulada do processo deve ser mantida em um regime transiente (SILVESTON e HUDGINS, 2013).

Estudos que utilizam essa técnica no processamento de grãos são escassos na literatura, e foi aplicado na secagem de soja com a modulação da temperatura do ar de secagem (DEFENDI, PARAÍSO, JORGE, 2016). Tal estudo apresentou bons resultados para a operação periódica e, os pesquisadores observaram que essa técnica pode potencializar o transporte de massa e energia envolvida no processo de secagem, proporcionando uma redução no consumo de energia e maior eficiência quando comparada à operação isotérmica (DEFENDI, PARAÍSO, JORGE, 2016), bem como o

aprimoramento da cinética de secagem e do produto final (CHUA, MUJUMDAR, CHOU, 2003).

A modulação de uma variável de processo foi empregada na hidratação de sorgo (MUNSON-MCGEE, 2014), secagem de arroz (GOLMOHAMMADI et al., 2015) e soja (ZHAO, YANG, TAO, 2017). No entanto, este processo foi operado em modo intermitente, uma vez que não mantém os mesmos períodos durante o processo e a variável manipulada não permanece em regime transiente. Em estudos com modulação de uma variável de processo, também foram observadas melhorias no desempenho e rendimento do processo. No caso da hidratação com modulação da umidade, Munson-McGee (2014) observou que o grão de sorgo apresentou umidade homogênea após a secagem, além disso, o autor apresentou a possibilidade de uma conversão mais uniforme dos carboidratos em açúcares durante o processo de maltagem. Em relação à secagem de grãos em operação intermitente, Golmohammadi et al. (2015) e Zhao, Yang e Tao (2017) observaram uma economia significativa de energia ao longo do processo.

Além dos estudos com modulação de variáveis de processo, como umidade e temperatura, apresentarem melhoria da eficiência do processo ou economia de energia, Silveston e Hudgins (2013) mostraram que em processos não lineares há um aumento na velocidade como uma função da energia de ativação (E_a). Além disso, no caso de operação periódica com modulação de temperatura, existe uma dependência exponencial da velocidade em função da temperatura (SILVESTON e HUDGINS, 2013).

A maioria dos processos de hidratação foram realizados sem modulação de temperatura (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2015; Pramiu et al., 2015; BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018; KASHANINEJAD e KASHIRI, 2008; OLIVEIRA et al., 2013; VENGAIAH et al., 2012), característica de uma hidratação isotérmica. Portanto, a operação periódica para a hidratação de grãos de trigo foi analisada neste capítulo. Estudos visando aumentar a taxa de hidratação do trigo com consequente redução do tempo de processamento são questões de grande interesse para pesquisadores e indústrias. Considerando que praticamente toda a produção de trigo é destinada ao processamento industrial, o que justifica a importância de explorar uma das etapas mais importantes do processo, a hidratação. A análise da operação periódica foi realizada a partir de um estudo comparativo entre a cinética de hidratações isotérmicas e periódicas, considerando que a intensificação desse processo de hidratação consiste em reduzir o tempo para atingir a umidade desejada. Além disso, os parâmetros do modelo

de Peleg e do modelo de difusão foram obtidos e também foram utilizados para verificar a intensificação do processo. A partir dos modelos matemáticos, as equações generalizadas também foram obtidas e as propriedades termodinâmicas, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, foram estimadas neste estudo. Esses dois modelos foram escolhidos para se adequarem aos dados de hidratação desta pesquisa, pois são amplamente utilizados na hidratação de grãos, e apresentam bom ajuste aos dados experimentais (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2015; KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009; PRASAD, VAIRAGAR, BERA, 2010; MAYOLLE et al., 2012).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 AMOSTRAS

O estudo utilizou a cultivar de trigo BRS220, safra 2014 (Paraná-BR), com umidade inicial média de 13,4% (base úmida), doada pela Cooperativa Agrária Agroindustrial (Paraná, Brasil).

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO AMIDO E DO GRÃO DE TRIGO

A morfologia do amido e do grão de trigo foi caracterizada com o uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (VEGA 3LMV, Tescan, República Tcheca). O principal objetivo desta análise foi verificar se as operações periódicas alteraram a estrutura do grão ao final da hidratação quando comparadas à hidratação isotérmica. O amido foi metalizado com ouro, e o grão foi cortado e fixado no suporte com fita de cobre. O tamanho do grão foi medido usando o software ImageJ.

A metodologia de extração de amido de grãos *in natura* foi adaptada de Bultosa, Hallb e Taylorc (2002). Os grãos foram moídos e suspensos em água destilada na proporção 1: 2 de trigo: água (peso/vol), e a massa obtida foi peneirada em peneira de 150 mesh. O filtrado foi suspenso em 100 mL de água destilada e armazenado em ambiente refrigerado (10°C) durante 12 horas para promover a decantação do amido. O sobrenadante formado foi removido e a fracção decantada foi novamente suspensa em 100 mL de água destilada e centrifugada para promover a separação do amido. Após estes passos, o amido foi seco em um forno de circulação de ar durante 24 horas a uma

temperatura de aproximadamente 38°C. Após esse período, o amido foi moído com pistilo, peneirado (200 mesh) e armazenado em dessecador até a análise.

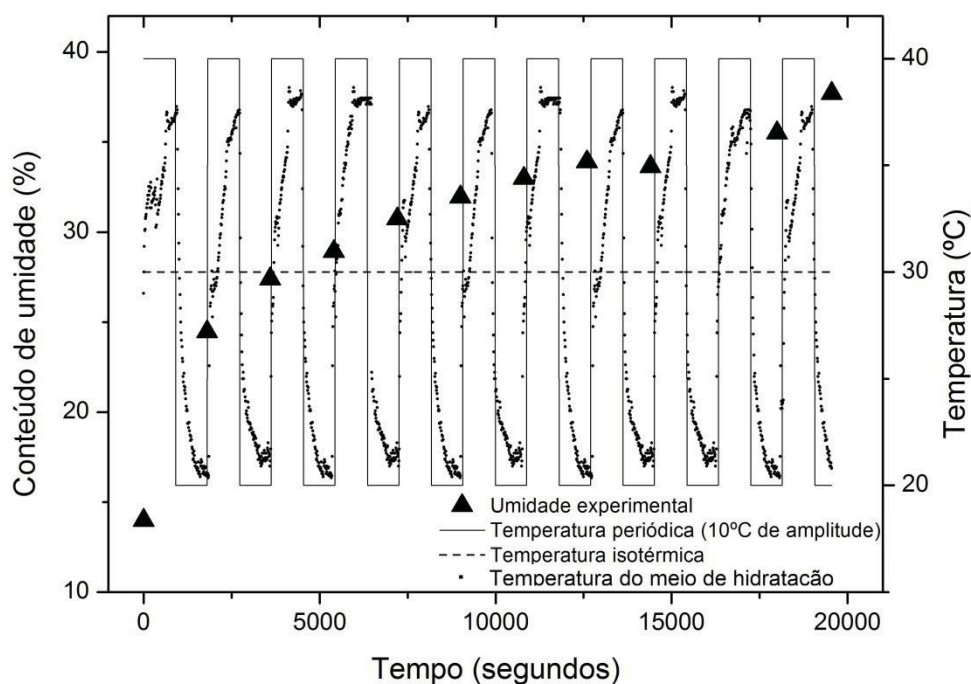
3.2.3 TESTES DE HIDRATAÇÃO

Nos experimentos de hidratação isotérmica, 100g de grãos de trigo foram imersos em 200 mL de água destilada às temperaturas de 22°C, 30°C e 40°C no banho termostático (SOLAB / SL-155/22 /Brasil), por 360 minutos. O tempo de hidratação de 360 minutos corresponde à região dinâmica da cinética mostrada na Figura 2.1, do Capítulo 2, e esse período compreende a Fase I, de alta absorção de umidade, e início da Fase II. Para realizar a cinética de hidratação, as amostras foram coletadas em tempos pré-determinados (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300 e 360 minutos), e o teor de umidade do trigo em base úmida (Mwb) foi determinado por secagem em estufa (forno Quimis Q.317B242, 111 Brasil) a 105°C por 24 horas, de acordo com AOAC (1995). Cada experimento foi realizado em triplicata.

A hidratação periódica com modulação de temperatura foi realizada considerando as temperaturas da hidratação isotérmica (22°C, 30°C e 40°C), com amplitude de 10°C e 20°C e períodos de 30 minutos. A representação gráfica da operação periódica em uma das condições de hidratação está na Figura 3.1, a qual apresenta: 1) variáveis de entrada do processo (temperatura dos banhos termostáticos, um à 20°C e outro à 40°C); 2) temperatura isotérmica (30°C); 3) temperatura do meio de hidratação, ou seja, a resposta da modulação de temperatura; 4) umidade dos grãos ao longo do processo.

A escolha da temperatura e da amplitude foi feita com base na temperatura de gelatinização do amido de trigo, em torno de 65°C (ROSICKA - KACZMAREK et al., 2016), assim as amostras não foram hidratadas acima de 60°C. A amplitude de 20°C não foi aplicada à hidratação isotérmica a 22°C, uma vez que a amostra seria hidratada periodicamente a uma temperatura próxima à temperatura de congelamento da água e isso poderia dificultar o experimento. Portanto, neste caso, as amostras foram hidratadas considerando amplitude de 17°C, além de 10°C de amplitude.

FIGURA 3.1 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA OPERAÇÃO PERIÓDICA À 30°C, COM 10°C DE AMPLITUDE E PERÍODO DE 30 MINUTOS, DURANTE 360 MINUTOS.



FONTE: O autor (2018)

Neste estudo, diferentes amplitudes foram testadas na hidratação periódica, considerando que, na pesquisa da secagem da soja, maior amplitude resultou em maior taxa de secagem (DEFENDI, PARAÍSO, JORGE, 2016). Portanto, essa comparação foi necessária neste estudo para verificar se há diferença entre as amplitudes e para indicar a hidratação periódica mais eficiente.

O período foi estabelecido a partir dos testes exploratórios de temperatura para garantir que a temperatura do processo de hidratação permanecesse em regime transiente (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018). O regime transiente da variável manipulada é uma condição para realizar a operação periódica (SILVESTON & HUDGINS, 2013), portanto, foram utilizados períodos de 30 minutos para a amplitude de 10°C e 20°C.

A hidratação em operação periódica durou 360 min e foi realizada com dois banhos termostáticos. Para a hidratação com a amplitude de 10°C e considerando a temperatura isotérmica de 30°C, por exemplo, um dos banhos foi mantido a 20°C e o outro a 40°C, e no caso de hidratação com amplitude de 20°C, um dos banhos foi mantido a 10°C e o outro a 50°C. A modulação de temperatura foi obtida movendo-se o

béquer entre os dois banhos termostáticos, alternando entre a temperatura mais baixa e mais alta (Figura 3.1). A quantidade de amostra e seu tempo de coleta para determinação de umidade foram realizados da mesma forma que na hidratação isotérmica. Esses procedimentos foram realizados conforme o estudo de Mattioda, Jorge e Jorge (2018).

Os valores de umidade das hidratações isotérmicas e periódicas foram comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade ($p < 0,05$). A partir desses dados foram identificadas as melhores condições de hidratação periódica, pois para que a operação periódica seja capaz de intensificar a hidratação, a velocidade do processo deve ser aumentada e, conseqüentemente, mais rápida e econômica em comparação à operação isotérmica (DEFENDI, PARAÍSO, JORGE, 2016).

3.2.4 MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

Os modelos matemáticos selecionados para ajustar os dados experimentais deste estudo foram os modelos de Peleg e modelo de difusão. Ambos foram amplamente utilizados para descrever os processos de hidratação de grãos e apresentaram um ajuste satisfatório (VENGAIAH et al., 2012; MASKAN, 2002; KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009; MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2015; BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018; MAYOLLE et al, 2012; PRASAD, VAIRAGAR, BERA, 2010).

Além de descrever adequadamente o processo de hidratação dos grãos, esses modelos possuem parâmetros relacionados à transferência de massa e à difusividade da água dentro do grão, e a obtenção desses parâmetros é relevante neste estudo, considerando que servirão de base para comparar a hidratação isotérmica e periódica, e identificar se a hidratação periódica foi capaz de intensificar a hidratação do trigo.

A partir dos parâmetros do modelo, foram obtidas equações generalizadas, que resultaram em equações que consideraram as condições de hidratação: hidratação isotérmica; hidratação periódica com amplitude de 10°C e períodos de 30 minutos. A equação generalizada que considerou a hidratação periódica com amplitude de 20°C e 17°C não foi obtida, tendo em vista que para a obtenção do modelo generalizado é necessário no mínimo 3 experimentos nas mesmas condições de amplitude.

3.2.4.1 Modelo de Peleg

O modelo de Peleg (1988), que é um modelo empírico e possui dois parâmetros (k_1 e k_2), foi utilizado neste estudo (Equação 4.1). Onde $U(t)$ é a umidade em base úmida (%) em função do tempo t (min), e U_0 é o teor de umidade inicial do grão; k_1 ($\text{min} \cdot \%^{-1}$) e k_2 ($\%^{-1}$) são os parâmetros do modelo, que estão relacionados com a taxa de transferência de massa e a capacidade máxima de absorção de água, respectivamente (Peleg, 1988).

$$U(t) = U_0 + \frac{t}{(k_1 + k_2 t)} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Para o desenvolvimento do modelo de Peleg generalizado, o parâmetro k_1 foi inversamente relacionado à equação de Arrhenius (SOPADE, AJISEGIRI, BADAU, 1992) (Equação 4.2). Onde k_0 e E_a (energia de ativação) foram ajustados por regressão não linear, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) e T é a temperatura de hidratação (K). No caso de hidratação periódica, o valor T é a média das temperaturas superior e inferior em cada condição de hidratação.

$$\frac{1}{k_1(T)} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$U(T, t) = U_0 + \frac{t}{\frac{1}{\left(k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}\right)} + \bar{k}_2 t} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Substituindo a Equação 3.2 na Equação 3.1, o modelo generalizado foi obtido (Equação 3.3), o qual fornece informações sobre a umidade dos grãos durante a hidratação em função do tempo e da temperatura. O parâmetro \bar{k}_2 ($\%^{-1}$) é a média aritmética dos valores k_2 em diferentes temperaturas. A equação do modelo generalizado foi resolvida a partir da regressão não linear.

3.2.4.2 Modelo de difusão

O modelo de difusão (1988), que é um modelo fenomenológico e possui um parâmetro (D), foi utilizado para descrever a absorção de umidade na hidratação do trigo (Equação 4.4). Onde D é o coeficiente de difusão, U é a umidade, r é o raio e t é o tempo.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad (\text{Equação 3.4})$$

Uma solução analítica pode ser obtida da Equação 3.4 adotando as seguintes hipóteses: (1) o grão de trigo possui formato esférico, (2) o coeficiente de difusão não depende da concentração de umidade, (3) a alteração do volume de grão durante a hidratação é insignificante, (4) a resistência da película superficial contra a transferência de água é insignificante, (5) a superfície instantaneamente alcança a umidade de equilíbrio, (6) o processo é controlado apenas pelo mecanismo de difusão (CRANK, 1975; PRASAD, VAIRAGAR, BERA, 2010; BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004). Neste estudo, a geometria da partícula foi considerada esférica com base nos estudos de outros autores (MAYOLLE et al., 2012; GASTÓN, ABALONE e GINER, 2002), que estudaram a cevada e o trigo, e encontraram uma diferença insignificante entre as geometrias esférica e elipsoide. Assim, a quantidade total da substância que é difundida em um grão esférico a qualquer momento pode ser obtida pela Equação 3.5.

$$RU = \frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} e^{\left(-\frac{D \pi^2}{r^2} n^2 t \right)} \quad (\text{Equação 3.5})$$

A Equação 3.5 foi resolvida truncando até o 7º termo, sendo que até esse termo houve uma redução de 75% no erro do parâmetro (D) em comparação com um termo somente. Onde U_t é a umidade em um determinado momento (%), U_e é o teor de umidade de equilíbrio (%), U_0 é o teor de umidade inicial (%), D é o coeficiente de difusão (m^2/s), r é o raio (m) e t é o tempo (s).

A temperatura é um dos fatores mais importantes que afetam a difusividade da água nos alimentos. A dependência do coeficiente de difusão (D) com temperatura é usualmente descrita pela equação de Arrhenius (Equação 3.6). Onde D é o coeficiente de difusão (m^2/s), D_0 é o coeficiente de difusão de umidade (m^2/s), E_a é a energia de

ativação para o processo de hidratação (kJ/mol), R é a constante universal dos gases (8.314 J/molK) e T é a temperatura absoluta (K). Em relação à hidratação periódica, o valor T é a média das temperaturas superior e inferior em cada condição de hidratação.

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$RU = \frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} e^{\left(-\frac{\left(D_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \right) \pi^2}{r^2} n^2 t \right)} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Substituindo a Equação 3.6 na Equação 3.5, o modelo de difusão generalizado foi obtido (Equação 3.7).

3.2.4.3 Análise do ajuste de modelos matemáticos

O ajuste dos modelos matemáticos foi obtido por regressão não linear, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt, e foi analisado usando a raiz quadrada do erro médio (RMSE) (Equação 3.8) e o erro médio relativo (P) (Equação 3.9).

$$\text{RMSE} = 100 \sqrt{\frac{1}{n} \sum \left(\frac{Y - \hat{Y}}{Y} \right)^2} \quad (\text{Equação 3.8})$$

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (\text{Equação 3.9})$$

Onde Y é o valor experimental, \hat{Y} é o valor estimado pelo modelo e n é a quantidade de dados observados.

3.2.5 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A partir da energia de ativação (E_a) da equação generalizada de melhor ajuste, foi possível determinar as propriedades termodinâmicas: entalpia (ΔH) (Equação 3.10),

entropia (ΔS) (Equação 3.11) e energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 3.12) (JIDEANI e MPOTOKWANA, 2009).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (\text{Equação 3.10})$$

$$\Delta S = R \left(\ln k_0 - \ln \left(\frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T \right) \quad (\text{Equação 3.11})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 3.12})$$

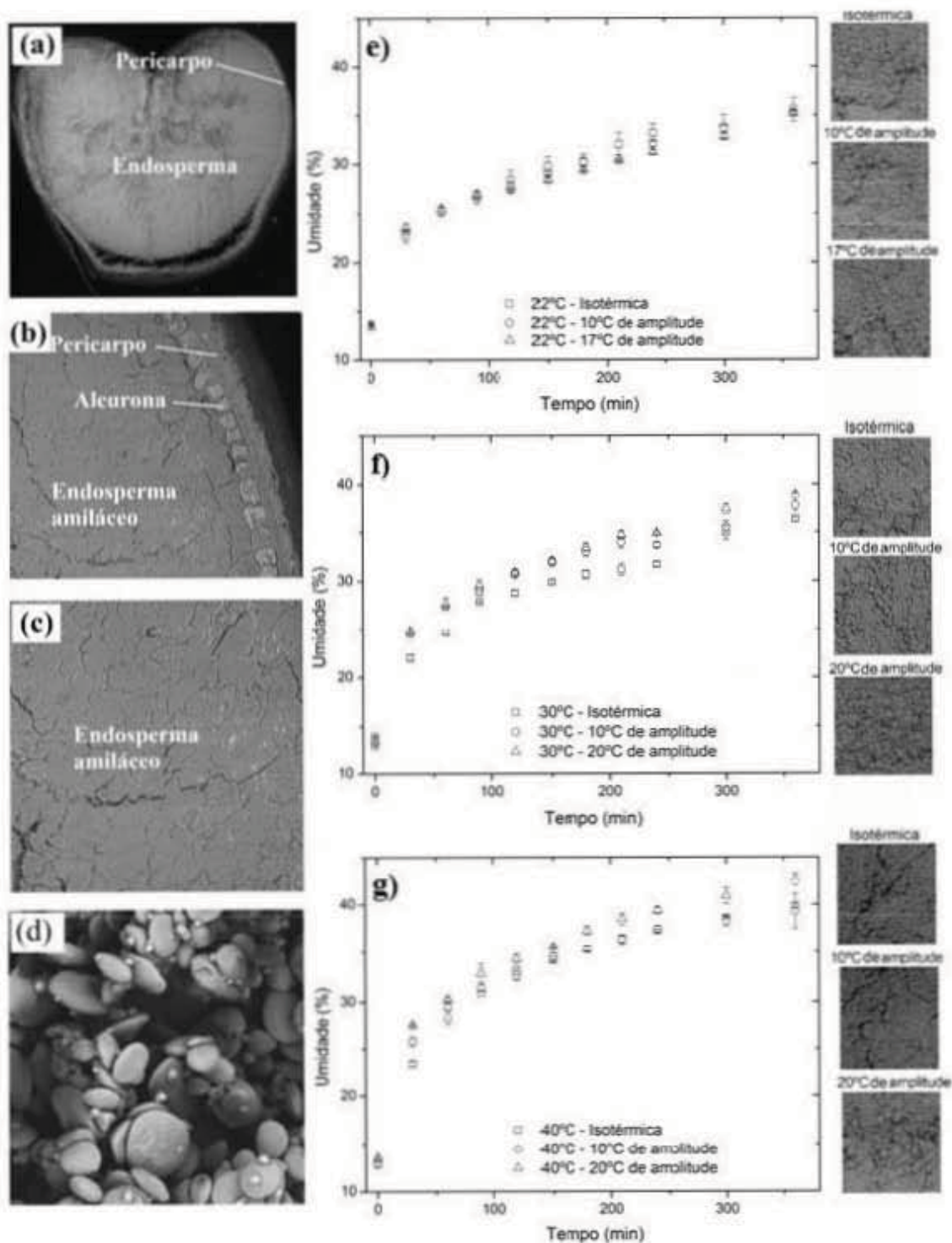
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 CINÉTICA DA ABSORÇÃO DE ÁGUA

As hidratações isotérmica e periódica apresentaram o mesmo comportamento cinético (Figura 3.2), característico da maioria dos cereais já estudados, como a cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2015), grão-de-bico (PRAMIU et al., 2015) e arroz (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018). A partir disso, constatou-se que o emprego da operação periódica na hidratação de trigo não modificou o comportamento cinético das curvas.

O grão de trigo apresentou alta absorção de umidade no início da hidratação, em todas as condições experimentadas (Figuras 3.2e, 3.2f, 3.2g). Isso se deve à alta presença de fibras e algumas rachaduras no pericarpo dos grãos, que contribuem para a rápida entrada de água pelo mecanismo de capilaridade no início da hidratação (QUAGLIA, 1991; BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004; BECKER, 1960). Além da capilaridade, o mecanismo de difusão está presente no início da hidratação (BECKER, 1960).

FIGURA 3.2 - MICROGRAFIA DO GRÃO DE TRIGO *IN NATURA* EM SEÇÃO TRANSVERSAL COM AUMENTO DE $100\times$ (a) E COM AUMENTO DE $500\times$ (b, c). MICROGRAFIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE TRIGO COM AUMENTO DE $2000\times$ (d). CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA NO GRÃO DE TRIGO EM ISOTÉRMICA E PERIÓDICA POR 360 MINUTOS, COM MICROGRAFIA DOS GRÃOS HIDRATADOS (e, f, g).



FONTE: O autor (2018)

A entrada de água mais para o interior do grão ocorreu por difusão, que é responsável pelo transporte da água para camadas mais profundas do grão. A difusão da

água ocorre devido à diferença entre a alta concentração de água no sistema e a baixa umidade no grão (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018). Além disso, a difusão também foi influenciada pela temperatura da água, e quanto maior a temperatura de hidratação, maior a taxa de absorção de água (KASHANINEJAD e KASHIRI, 2008). Oliveira et al. (2013), Kashaninejad e Kashiri (2008) e Vengaiah et al. (2012) observaram a influência da temperatura e atribuíram esse comportamento ao coeficiente de difusão.

A diferença significativa entre o teor de umidade absorvida pelos grãos durante a hidratação isotérmica e a hidratação periódica foi determinada pelo teste de Tukey. Neste estudo, a operação periódica que apresentou diferença significativa em todas as amostragens foi considerada mais eficiente em comparação à sua isotérmica, devido à maior absorção de umidade. Sendo assim, as hidratações periódicas que apresentaram diferença significativa foram: hidratação com 20°C de amplitude, considerando a isotérmica à 30°C (P30-A20); hidratação com 20°C de amplitude, considerando a isotérmica à 40°C (P40-A20) (Figura 3.2f e 3.2g). A partir disso, nota-se que as condições de hidratação periódica (P30-A20, P40-A20) favoreceram o transporte de água para o interior do grão e intensificaram o processo de hidratação, como observado em trabalhos com modulação de uma variável de processo (MUNSON-MCGEE, 2014; GOLMOHAMMADI et al., 2015; ZHAO, YANG, TAO, 2017). A hidratação com amplitude de 10°C, considerando a isotérmica à 30°C (P30-A10) também foi mais eficiente em relação à sua isotérmica, porém absorveu menos umidade que a P30-A20.

Considerando a hidratação à 30°C, o grão hidratado nas condições periódicas (P30-A10, P30-A20) atingiu a umidade de 30% em 120 minutos, ao contrário dos grãos hidratados na condição isotérmica (ISO-30), que atingiu 30% de umidade em 180 minutos (Figura 3.2f). A partir destes dados, observou-se um aumento na taxa de hidratação em P30-A10, P30-A20, com uma redução de 33% no tempo necessário para atingir a mesma umidade da hidratação isotérmica. O mesmo comportamento foi observado nas hidratações à 40°C, nas quais a umidade de 30°C foi atingida por P40-A20 em 60 minutos. Este dado reforça a maior eficiência das hidratações periódicas com amplitude de 20°C em relação às hidratações isotérmicas de 30°C e 40°C. Mattioda, Jorge e Jorge (2018) também observaram a intensificação do processo de hidratação de trigo por operação periódica com modulação de temperatura, porém em outras condições operacionais.

Quanto às hidratações à 22°C (Figura 3.2e), as hidratações periódicas não apresentaram aumento na absorção de umidade nos grãos em comparação com a

isotérmica (ISO-22). Esses dados demonstram que as operações periódicas considerando a hidratação isotérmica à 22°C (P22-A10, P22-A17) não intensificaram o processo de hidratação, uma vez que não proporcionaram um aumento na absorção de umidade.

Após identificar quais condições da operação periódica tornaram o processo de hidratação de trigo mais eficiente, analisou-se a morfologia do grão e do amido, principalmente para verificar se as operações periódicas alteraram a estrutura do grão ao final das hidratações. Para isso, foi utilizado o MEV (Figura 3.2). Na seção transversal do grão e no nível de ampliação de 100× foi possível observar o pericarpo e o endosperma (Figura 3.2a). O primeiro age como uma camada protetora, e o segundo, constituído pela camada de aleurona e endosperma amiláceo (Figura 3.2b) (KENT, 1987; QUAGLIA, 1991). A presença de diferentes tamanhos de grânulos de amido no endosperma amiláceo (Figura 3.2d) caracteriza uma distribuição bimodal (YONEMOTO, CALORI-DOMINGUES, FRANCO, 2007), com grânulos do tipo A (diâmetro maior que 10 µm e lenticular) e grânulos do tipo B (diâmetro menor ou igual a 10 µm e forma esférica) (PENG et al., 1999; ROLÉE e LE MESTE, 1997).

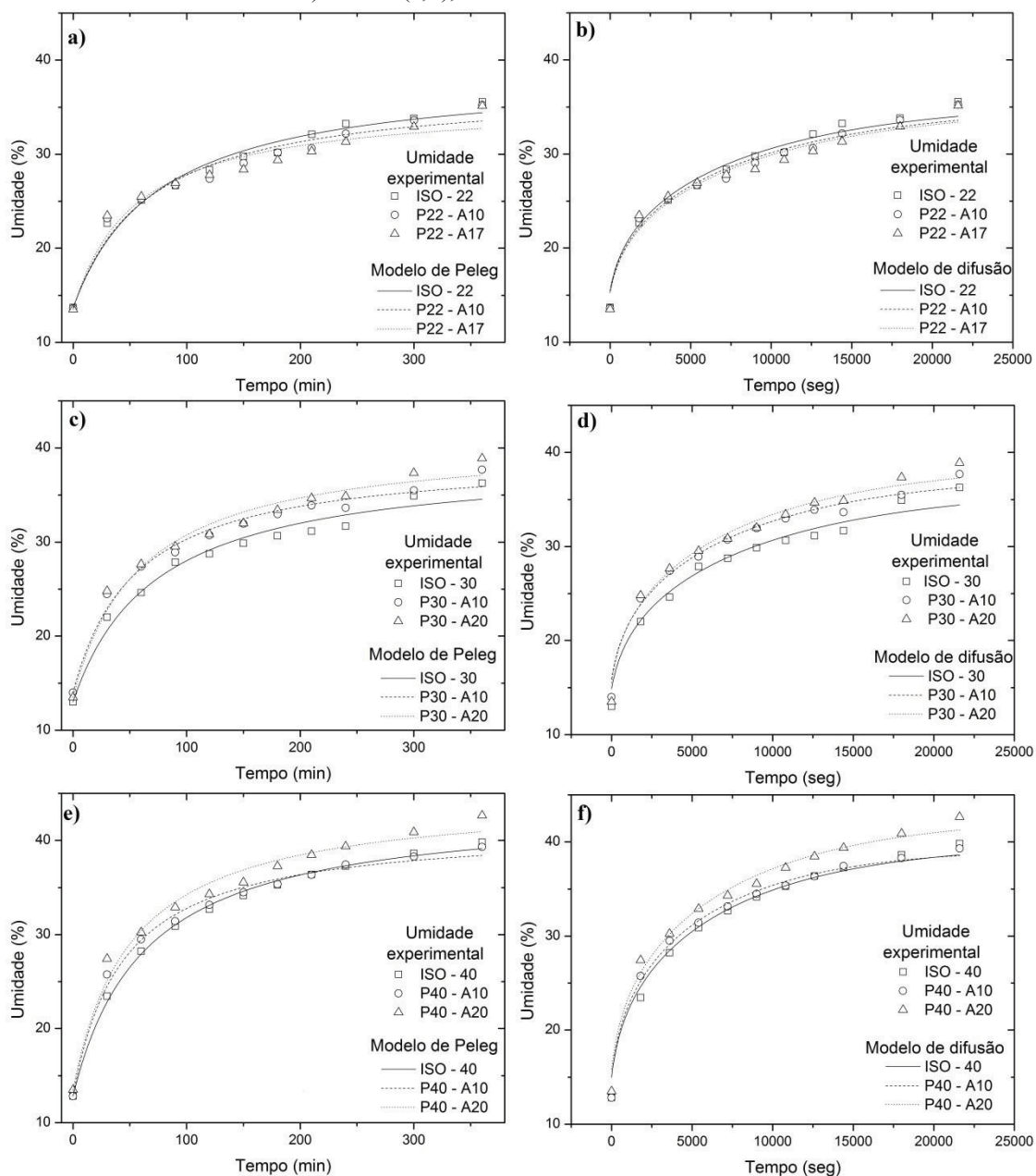
No final da hidratação, os grânulos de amido aumentaram em volume, devido à capacidade do amido em absorver água. O aumento no tamanho dos grânulos de amido foi observado quando o endosperma amiláceo do grão *in natura* (Figura 3.2c) foi comparado ao endosperma amiláceo dos grãos hidratados por 360 minutos (Figuras 3.2e, 3.2f, 3.2g). A capacidade do amido em absorver água está relacionada ao evento de gelatinização, que ocorre à determinada temperatura e em quantidade suficiente de água, e começa com a ruptura da região cristalina e a entrada de água e, finalmente, a ruptura do grânulo (COPELAND et al., 2009). A ruptura do grânulo não foi observada neste estudo, portanto não houve gelatinização (Figuras 3.2e, 3.2f, 3.2g). Sendo assim, a operação periódica pode ser utilizada sem alterar a morfologia do grão quando comparada à hidratação isotérmica nas condições experimentadas.

3.3.2 PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG E DIFUSÃO

Os modelos de Peleg e difusão apresentaram bom ajuste aos dados experimentais de hidratação (Figura 3.3), uma vez que os valores médios de P e RMSE foram de 2,77% e $9,21 \times 10^{-2}\%$, respectivamente. Um modelo matemático é aceitável para descrever um processo quando os valores de P são menores que 10% e os valores

de RMSE são menores que 5% (MOHAPATRA e RAO, 2005). Em relação à cevada (MAYOLLE et al, 2012) e arroz (BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004), o modelo de difusão também apresentou ajuste satisfatório, com valores máximos de RMSE de 0,5% para cevada e 2,2 % de arroz.

FIGURA 3.3 - UMIDADE EXPERIMENTAL DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA, E AJUSTE DOS MODELOS DE PELEG E DIFUSÃO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA (10°C E 20°C DE AMPLITUDE) PARA AS TEMPERATURAS DE 22°C (a, b), 30°C (c, d) E 40°C (e, f), DURANTE 360 MINUTOS.



FONTE: O autor (2018)

Além da cinética de hidratação, os parâmetros dos modelos de Peleg (k_1 e k_2) e do modelo de difusão (D) foram utilizados para identificar se a hidratação periódica foi capaz de intensificar o processo. Os parâmetros k_1 e k_2 do modelo de Peleg (Equação 3.1) referem-se à taxa de transferência de massa e à capacidade máxima de absorção de água, respectivamente, e o D do modelo de difusão (Equação 3.5) é o coeficiente de difusão. Considerando as hidratações isotérmicas e periódicas, os valores de k_1 variaram de $3,18 \text{ min}^{-1}$ a $1,70 \text{ min}^{-1}$, os valores de k_2 variaram de $0,042\%$ a $0,030\%$, e os valores de D variaram de $52,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a $33,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Tabela 3.1).

TABELA 3.1 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG (k_1 E k_2) E MODELO DE DIFUSÃO (D) NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DO TRIGO.

	Modelo de Peleg				Modelo de Difusão	
	k_1 ($\text{min}^{-1}\%$)	Desvio k_1	k_2 ($\%^{-1}$)	Desvio $k_2 (\times 10^{-3})$	D ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	Desvio ($\times 10^{-12}$)
ISO-22	3,15	0,33	0,038	2,0	36,9	2,3
P22-A10	3,18	0,42	0,040	2,6	35,9	2,4
P22-A17	3,08	0,45	0,042	2,8	33,8	2,5
ISO-30	3,02	0,34	0,037	2,0	34,9	2,3
P30-A10	2,17	0,24	0,037	1,6	39,8	2,2
P30-A20	2,31	0,27	0,034	1,7	40,1	2,4
ISO-40	2,11	0,086	0,032	0,53	46,9	2,5
P40-A10	1,70	0,12	0,034	0,79	51,9	2,4
P40-A20	1,75	0,19	0,030	1,2	52,7	2,9

FONTE: O autor (2018).

Quanto menor os valores de k_1 e k_2 , maior a taxa de transferência de massa e maior a capacidade máxima de absorção de água durante a hidratação, respectivamente. Ao observar a hidratação isotérmica à 22°C (ISO-22) e as suas periódicas (P22-A10, P22-A17), houve pouca diferença nos valores de k_1 , sendo que P22-A10 e P22-A17 diferiram, em média, 1,6% em comparação com a isotérmica. Esses dados demonstram que a operação periódica em torno da hidratação isotérmica à 22°C não favoreceu o aumento da taxa de transferência de massa. Ao contrário do emprego da operação periódica em torno de 30°C (P30-A10, P30-A20) e 40°C (P40-A10, P40-A20), o qual aumentou, em média, 25,8% e 18,2% a taxa de transferência de massa (k_1) em comparação com as suas isotérmicas, respectivamente (Tabela 3.1). Esses dados confirmam que as hidratações periódicas foram capazes de intensificar o processo de hidratação do trigo, porém em determinadas condições de temperatura e amplitude.

Ao comparar os valores de k_1 e k_2 entre as hidratações isotérmicas (ISO-22, ISO-30, ISO-40), os valores variaram de $3,15 \text{ min}^{-1}$ a $2,11 \text{ min}^{-1}$ para os valores k_1

e $0,038\ \%^{-1}$ a $0,032\ \%^{-1}$ para os valores de k_2 (Tabela 3.1). Em estudos de hidratação isotérmica com arroz (BOTELHO, et al., 2010), trigo (MASKAN, 2002; VENGAIAH et al., 2012), cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2013), grão de bico (PRASAD, VAIRAGAR, BERA, 2010; SHAFAEI, MASOUMI, ROSHAN, 2014) e feijão (SHARANAGAT, KANSAL, KUMAR, 2016), os parâmetros do modelo de Peleg (k_1 e k_2) também reduziram com o aumento da temperatura, demonstrando aumento na taxa de hidratação. Maskan (2002) analisou a hidratação de grãos de trigo entre 20°C e 70°C , e os valores de k_1 variaram de $2,00\ \text{min}\%^{-1}$ a $0,980\ \text{min}\%^{-1}$, e valores de k_2 variaram de $0,0076\%^{-1}$ a $0,029\%^{-1}$.

Neste estudo, a comparação também foi feita considerando as hidratações periódicas com amplitude de 10°C (P22-A10, P30-A10, P40-A10), com k_1 variando de $3,18\ \text{min}\%^{-1}$ a $1,70\ \text{min}\%^{-1}$ e k_2 variando de $0,040\%^{-1}$ a $0,034\%^{-1}$. Ao considerar as hidratações com amplitude de 20°C (P22-A17, P30-A20, P40-A20), os valores de k_1 variaram de $3,08\ \text{min}\%^{-1}$ a $1,75\ \text{min}\%^{-1}$, e k_2 variaram de $0,042\%^{-1}$ a $0,030\%^{-1}$. Nos casos de operação periódica também foi observado um aumento nos valores de k_1 e k_2 . A partir disso, todos esses dados demonstraram que k_1 e k_2 foram sensíveis ao aumento da temperatura, e à medida que se aumentou a temperatura, tanto em condição isotérmica como em condição periódica, observou-se o aumento da taxa de transferência de massa (k_1) e da capacidade máxima de absorção de água (k_2).

O coeficiente de difusão (D) resultou no valor médio de $41,4 \times 10^{-12}\ \text{m}^2/\text{s}$, para todas as condições experimentadas (Tabela 3.1). A difusão é um processo termicamente ativado e sensível à temperatura (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009), e neste estudo, o maior D entre as hidratações isotérmicas foi observado à 40°C ($46,9 \times 10^{-12}\ \text{m}^2/\text{s}$), demonstrando sensibilidade ao aumento da temperatura. O valor de D aumentou em 27,1% em função da temperatura (22°C - 40°C), assim como o gergelim aumentou em 40,3% ao elevar a temperatura de 27°C para 60°C (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009), e arroz aumentou em 82,3% ao elevar a temperatura de 35°C para 60°C (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018). Observou-se diferença nos valores de D para os diferentes grãos, o que pode ser explicado pela temperatura máxima utilizada no experimento, pelas características estruturais e pela composição química dos grãos. No entanto, um aumento em D em função da temperatura foi identificado em todos os grãos apresentados, uma vez que o aumento da temperatura promove a redução da viscosidade da água e o aumento da taxa de difusão (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018).

Ao comparar a isotérmica de 22°C (ISO-22) com as hidratações periódicas (P22-A10 e P22-A17), a isotérmica obteve maior D ($36,9 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$), e esses dados apontam que a operação periódica não aumentou o coeficiente de difusão da hidratação, confirmando que nessas condições experimentadas, não foi capaz de intensificar a hidratação. Em relação à ISO-30, P30-A10 e P30-A20, os maiores valores de D foram observados nas hidratações periódicas, sendo que favoreceram o aumento, em média, de 14,5%. Nas hidratações ISO-40, P40-A10 e P40-A20, as hidratações periódicas também elevaram a difusividade em relação à isotérmica, em 18%.

As informações obtidas a partir dos parâmetros dos modelos (Tabela 3.1) estão de acordo com o comportamento das curvas cinéticas apresentadas anteriormente (Figura 3.2e), as quais já haviam demonstrado que as hidratações periódicas em torno das temperaturas de 30°C e 40°C favoreceram o aumento da absorção de água nos grãos de trigo. O aumento da taxa de hidratação com o emprego da operação periódica foi previsto neste estudo, uma vez que Silveston e Hudgins (2013) mostraram que em processos com modulação periódica da temperatura, existe uma relação exponencial da velocidade em função da temperatura.

Para a maioria dos autores, a transferência de massa no interior dos grãos deve-se ao gradiente de concentração (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018), porém, o aumento da transferência de massa com o emprego da modulação da temperatura também pode ser atribuído ao gradiente de temperatura, conhecido como efeito Soret (DATTA, 2007). O efeito Soret pode explicar a alta taxa de transferência de massa na hidratação periódica em comparação com a isotérmica. Além disso, temperaturas mais elevadas contribuem para o amolecimento do pericarpo de grãos, causando uma rápida redução em sua resistência à penetração de água (BOLADE e ANOTA, 2017). Como no processo de hidratação a transferência de água é controlada pela resistência interna (MIANO e AUGUSTO, 2018), a partir do momento que essa resistência é reduzida, é possível aumentar a transferência de água para o interior do grão.

O aumento da taxa da hidratação a partir do emprego da operação periódica ocorreu, neste estudo, com exceção das hidratações periódicas em torno de 22°C. Esse comportamento aconteceu, possivelmente, devido às baixas temperaturas que os grãos foram submetidos periodicamente (5°C, 12°C). Essa situação pode ser explicada com base em Damodaran, Parkin, Fennema (2010), os quais afirmaram que à medida que a temperatura do sistema diminui, a mobilidade das moléculas torna-se tão impraticável que sua difusão se torna muito restrita e os processos que dependem da sua mobilidade

tem sua velocidade muito reduzida. Ou seja, as temperaturas de 5°C e 12°C influenciaram tanto na mobilidade das moléculas, que impossibilitaram o aumento da taxa de hidratação no interior dos grãos, por mais que altas temperaturas tenham sido empregadas (32°C, 39°C). O fato de que a operação periódica é eficiente somente em determinadas condições de hidratação de trigo também foi relatada em estudo anterior, em outras condições de tempo, temperatura e amplitude (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018).

3.3.3 MODELOS GENERALIZADOS

A partir dos parâmetros do modelo de Peleg (k_1 , k_2) e modelo de difusão (D), foram obtidas equações generalizadas para hidratação isotérmica e hidratação periódica com amplitude de 10°C, que forneceram informações sobre a umidade dos grãos durante a hidratação em função do tempo e temperatura. Os modelos generalizados de Peleg e de difusão descreveram adequadamente as hidratações isotérmicas e periódicas de trigo.

O modelo de difusão generalizado apresentou o melhor ajuste, com valores de 3,40% e $11,5 \times 10^{-2}\%$ para P e RMSE, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por Balbinoti, Jorge e Jorge (2018) com arroz, que obtiveram valores de P de 2,09% e RMSE de $1,05 \times 10^{-2}\%$. O modelo de Peleg generalizado também obteve um ajuste satisfatório aos dados experimentais, com valores médios de 4,17% e $13,8 \times 10^{-2}\%$ para P e RMSE, respectivamente.

A equação generalizada de melhor ajuste aos dados experimentais de hidratação isotérmica (Equação 3.10) e hidratação periódica com amplitude de 10°C (Equação 3.11) resultou em valores de 38,1 kJ/mol e 40,5 kJ/mol de E_a , respectivamente.

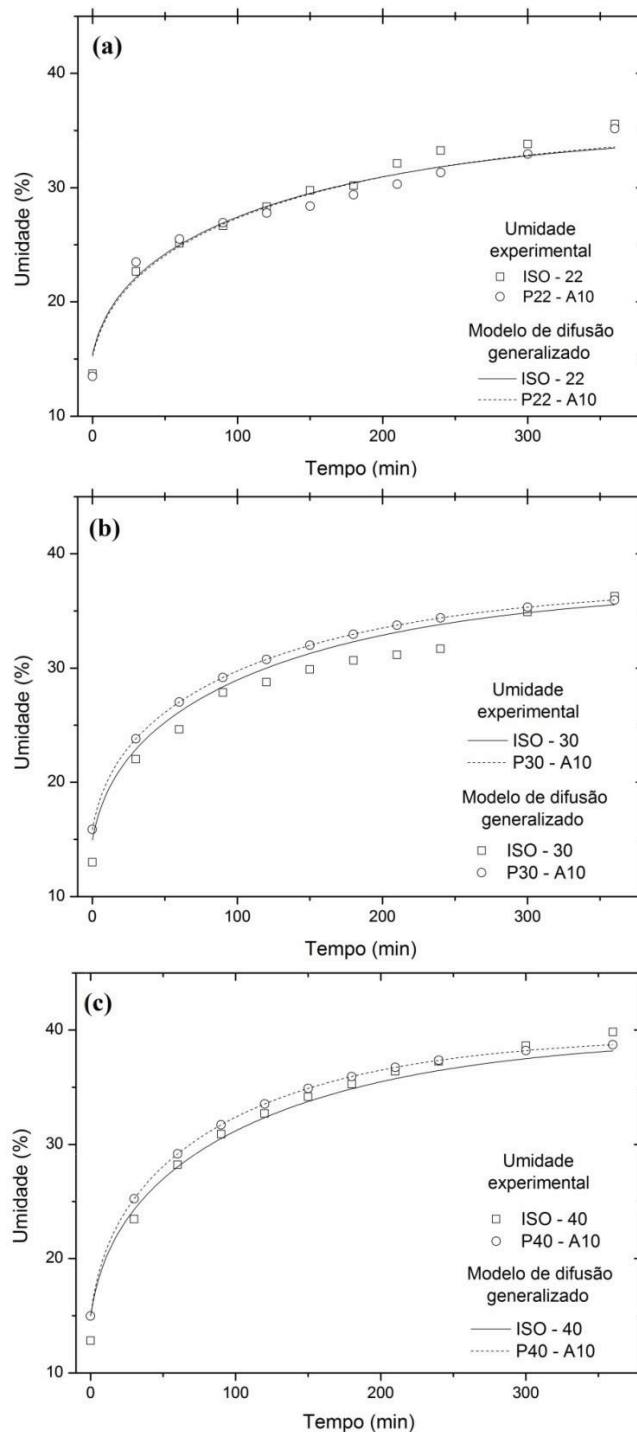
$$U(T, t)_{ISO} = 0,243T - 36,5 + \sum_{n=1}^{n=7} \frac{6}{n^2 \pi^2} (U_0 + 0,243T - 36,5) e^{-\frac{\left(1,78 \times 10^{-4} e^{\frac{-38092}{RT}}\right) \pi^2}{r} n^2 t} \quad (\text{Equação 3.10})$$

$$U(T, t)_{PER} = 0,228T - 31,8 + \sum_{n=1}^{n=7} \frac{6}{n^2 \pi^2} (U_0 + 0,228T - 31,8) e^{-\frac{\left(5,57 \times 10^{-4} e^{\frac{-40502}{RT}}\right) \pi^2}{r} n^2 t} \quad (\text{Equação 3.11})$$

E_a representa a quantidade de energia necessária para as moléculas se reorganizarem e para o processo ocorrer (KORETSKY, 2007). Em estudo anterior com

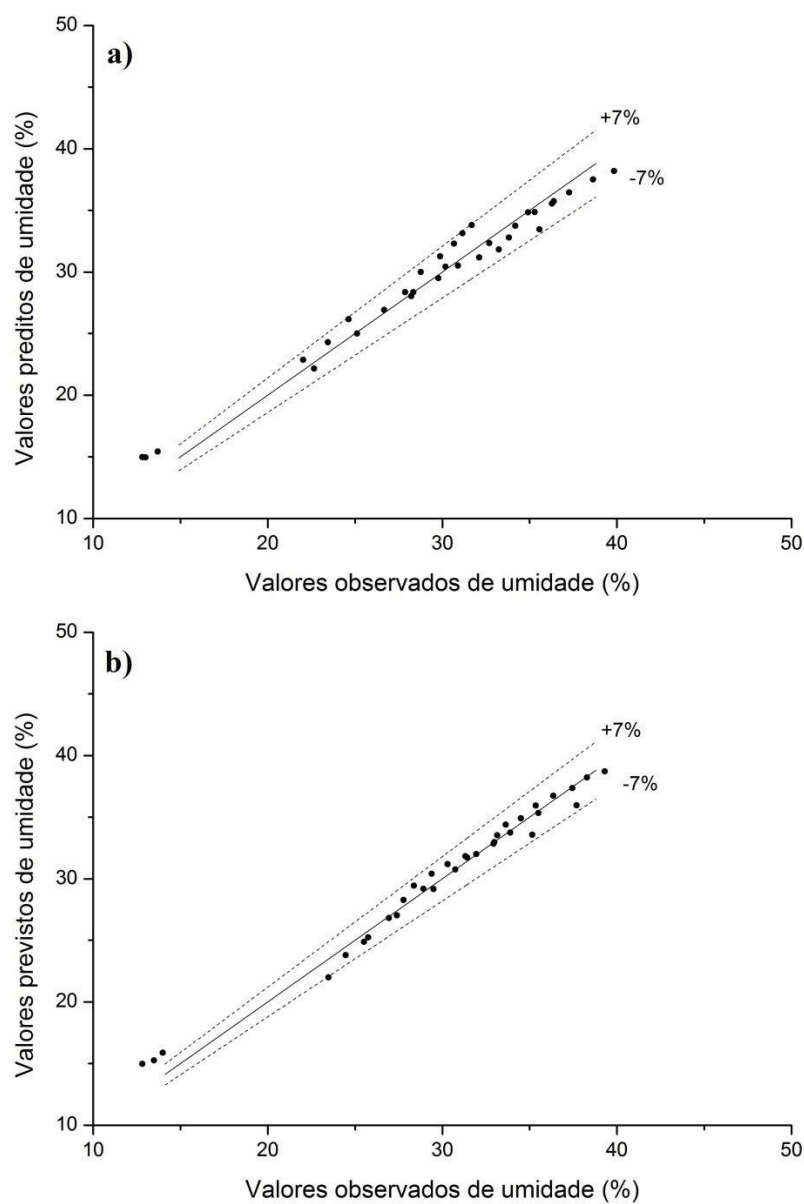
arroz, os autores relataram uma E_a de 55,996 kJ/mol (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018). Ao comparar as E_a do grão de trigo obtidas nesse estudo (38,1 kJ/mol, 40,5 kJ/mol) com o arroz (55,996 kJ/mol), pode-se afirmar que o trigo necessitou de menos energia para iniciar o processo de hidratação, ou seja, o trigo apresenta uma menor barreira energética para formar os produtos finais (grãos hidratados).

FIGURA 3.4 – PREVISÃO DO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA NAS TEMPERATURAS DE 22°C (a), 30°C (b) E 40°C (c), DURANTE 360 MINUTOS.



FONTE: O autor (2018)

FIGURA 3.5 – DESVIO DO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (a) E PERIÓDICA (b).



FONTE: O autor (2018)

Os modelos generalizados obtidos neste estudo resultaram em bom ajuste aos dados experimentais de hidratação de trigo (Figura 3.4) e podem ser utilizadas para descrever processos de hidratação isotérmica na faixa de temperatura de 22°C a 40°C, e hidratação periódica com amplitude de 10°C e período de 30 minutos, com um desvio máximo de 7% (Figura 3.5).

3.3.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

O conhecimento das propriedades termodinâmicas da hidratação é importante para compreender o processo, sendo assim, a partir dos valores de E_a das equações generalizadas de melhor ajuste, a entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram estimadas (Tabela 3.3). Segundo Oulahna et al. (2012), tais propriedades fornecem informações sobre a espontaneidade da reação, a energia a ser fornecida e a energia liberada pelo processo.

TABELA 3.3 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DE TRIGO.

	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/mol)	Entropia (kJ/mol K)	Energia livre de Gibbs (kJ/mol)
Hidratação Isotérmica	22	34,9	- 0,327	129
	30	32,8	- 0,327	132
	40	32,8	- 0,327	135
Hidratação periódica com 10°C de amplitude	22	36,2	- 0,315	129
	30	36,1	- 0,315	131
	40	36,0	- 0,315	135

FONTE: O autor (2018).

A entalpia refere-se à energia das ligações, ao desenvolvimento de forças intermoleculares entre o solvente e a superfície adsorvente e entre o solvente e as moléculas adsorvidas (OULAHNA et al., 2012). A entalpia do processo de hidratação isotérmica e periódica dos grãos de trigo resultou nos valores médios de 33,5 kJ/mol e 36 kJ/mol, respectivamente. Valores positivos de entalpia indicam que a hidratação está associada a transformações endotérmicas ($\Delta H > 0$). A entalpia da hidratação do feijão também apresentou valores positivos (MIANO, SABADOTI, AUGUSTO, 2018), o que confirma que a hidratação de grãos é um processo endotérmico.

A entropia define o grau de desordem ou aleatoriedade das moléculas de água em um sistema, além disso, quantifica a mobilidade de moléculas de água adsorvidas (MCMINN e MAGEE, 2003). Nesta pesquisa, a entropia apresentou valor negativo, o qual indica que a hidratação ocorreu sem aumento significativo na desordem do sistema (BORGES, JORGE, JORGE, 2017). Esse resultado também foi observado nos estudos de soja (BORGES, JORGE, JORGE, 2017), arroz (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018), feijão (MIANO, SABADOTI, AUGUSTO, 2018) e grão de bico (SHAFAEI, MASOUMI, ROSHAN, 2014). Esse comportamento indica que o sistema é menos aleatório e entropicamente desfavorável (JIDEANI e MPOTOKWANA, 2009). A

entropia do processo de hidratação isotérmica e periódica do grão de trigo resultou nos valores médios de $-0,327 \text{ kJ/molK}$ e $-0,315 \text{ kJ/molK}$, respectivamente. Os valores de entropia entre as diferentes condições de hidratação foram muito semelhantes, sendo assim, a operação periódica não foi capaz de interferir significativamente na entropia do sistema.

Uma alteração na energia livre de Gibbs (ΔG) geralmente está relacionada à mudanças na entalpia ou entropia (OULAHNA et al., 2012). O sinal de ΔG informa sobre a espontaneidade da reação, sendo que valores positivos indicam que a reação não é espontânea e expressa absorção de energia da área ao redor do sistema (SHAFAEI, MASOUMI, ROSHAN, 2014). Nesta pesquisa com trigo, assim como nos estudos com amendoim (JIDEANI e MPOTOKWANA, 2009), cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2013) e feijão (MIANO, SABADOTI, AUGUSTO, 2018), o ΔG resultou em valores positivos. A energia livre de Gibbs do processo de hidratação isotérmica e periódica do grão de trigo resultou no valor médio de 132 kJ/mol . Esses dados sugerem que a operação periódica não teve influência no ΔG da hidratação de trigo.

3.4 CONCLUSÕES

Com base nas curvas cinéticas, a hidratação periódica com período de 30 minutos e 20°C de amplitude que considerou as temperaturas de 30°C e 40°C (P30-A20, P40-A20) aumentou a absorção de umidade e, conseqüentemente, reduziu o tempo para os grãos atingirem a umidade desejada. No caso da hidratação do P30-A20, houve uma redução de 33% no tempo necessário para atingir a mesma umidade da hidratação isotérmica (ISO-30).

A taxa de transferência de massa (k_1) das hidratações periódicas foi, em média, de 18,2% a 25,8% maior em comparação com as suas isotérmicas. Quanto ao coeficiente de difusão (D), as hidratações periódicas em temperatura média de 30°C e 40°C apresentaram maiores valores de D em relação às suas isotérmicas. Esses dados comprovam que a operação periódica é capaz de intensificar o processo de hidratação de grãos. Diante disso, se torna importante investigar o emprego da operação periódica em diferentes grãos e em outras condições de processo, a fim de otimizar o processo de hidratação periódica.

Os modelos de Peleg e difusão apresentaram bom ajuste aos dados experimentais de hidratação, uma vez que os valores médios de P e RMSE foram de

2,77% e $9,21 \times 10^{-2}\%$, respectivamente. A partir dos parâmetros dos modelos foi possível obter as equações generalizadas, e a equação generalizada que melhor se ajustou foi a do modelo de difusão, com valores médios de 3,40% e $11,2 \times 10^{-2}\%$ para P e RMSE, respectivamente. A equação generalizada obtida neste estudo pode ser utilizada para descrever processos de hidratação isotérmica na faixa de temperatura de 22°C a 40°C e hidratação periódica com amplitude de 10°C e períodos de 30 minutos, com desvio máximo de 7%.

As propriedades termodinâmicas foram estimadas neste estudo a partir da E_a da equação generalizada de melhor ajuste, e com esses dados pode-se concluir que a operação periódica não foi capaz de interferir nas propriedades termodinâmicas (ΔH , ΔS e ΔG) do processo de hidratação de grãos de trigo, e pode-se concluir que, para ambos, o processo é endotérmico e não espontâneo.

Os resultados obtidos neste estudo mostram que a operação periódica é capaz de intensificar o processo de hidratação, com redução de tempo e economia de energia no processo. Isso demonstra que a operação periódica com oscilação de temperatura como uma única variável manipulada é uma estratégia altamente promissora para a intensificação do processo de hidratação, e pode ser utilizada por indústrias interessadas em aumentar sua eficiência de processamento de grãos com menor gasto energético.

CAPÍTULO 4: FORTIFICAÇÃO DO TRIGO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA

RESUMO

Neste capítulo, primeiramente, foi investigado se houve liberação de Zinco em grãos de trigo durante a hidratação, em seguida, foi apresentado um estudo da fortificação de trigo com Zinco. O estudo da fortificação foi realizado com base em curvas cinéticas de absorção de Zn e água, valores de difusividade e comportamento da absorção do mineral em grãos hidratados à 30°C. Foram realizados ensaios de hidratação isotérmica e periódica, em água pura e em solução de Zn durante 360 minutos. Houve uma redução de 33%, em média, no teor de Zn em grãos de trigo hidratados em água pura, tanto em operação isotérmica quanto periódica. Com a fortificação, foi possível aumentar o teor original de Zn no trigo de 8 a 9 vezes. A difusividade (D) foi determinada a partir do modelo de difusão, o qual apresentou ajuste adequado aos dados de absorção de umidade e Zn no trigo durante a hidratação isotérmica e periódica. Com isso, conclui-se que o modelo de difusão pode ser utilizado para descrever adequadamente a absorção de Zn no trigo. Quanto à operação periódica, esta foi capaz de intensificar o processo de hidratação, o que foi comprovado pelo aumento nos valores de difusividade de água no trigo. Porém, assim como em qualquer outra técnica/tecnologia de intensificação de processo deve ser estudada para minimizar a perda de sólidos durante o processo.

4.1 INTRODUÇÃO

Os cereais são as fontes alimentares mais importantes para a população mundial, devido à facilidade de conservação e baixo custo. Com relação ao valor nutricional dos cereais, possuem baixo conteúdo de micronutrientes, os quais podem ser perdidos no processamento industrial (CHENG e HARDY, 2003). Quando se trata de processamento industrial de cereais, uma das etapas mais importantes do processo é a hidratação, porém pode contribuir para a perda de micronutrientes.

Vários trabalhos propõe um estudo da hidratação, como com trigo (MASKAN, 2001; VENGAIAH et al., 2012, MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018), arroz (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018, BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004), milho (MARQUES, JORGE, JORGE, 2016) e cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014, MAYOLLE et al., 2012). A maioria dos trabalhos com hidratação avalia a cinética da absorção de umidade no grão, investiga os mecanismos de absorção de água

durante a hidratação (MIANO, GARCÍA, AUGUSTO, 2015), analisa formas de intensificar o processo, como uso de ultrassom durante a hidratação (YILDIRIM, ÖNER, BAYRAM, 2010), ajusta modelos matemáticos aos dados experimentais a fim de verificar o melhor ajuste e obter dados de difusividade (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018) e transferência de massa (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009), avalia a fortificação de grãos com mineral (PROM-U-THAI et al., 2010) e investiga se há perda de sólidos durante a hidratação (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014; KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009; MASKAN, 2001).

Nos estudos que tratam da perda de sólidos durante a hidratação, os autores constataram a perda de sólidos, mas não analisaram quais sólidos foram perdidos nesse processo (JOHNNY, RAZAVI, KHODAEI, 2015; RANJBARI et al., 2013; BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004; KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009; MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014; RESIO, AGUERRE, SUAREZ, 2006; ABBU-GHANNAM e MCKENNA, 1997; MASKAN, 2001; KASHANINEJAD e KASHIRI, 2008). A perda de sólidos, no caso do trigo, pode estar associada à perda de micronutrientes, como minerais (Fe, Cu, Zn, Mn, P, Ca, Mg) e vitaminas solúveis em água, além de compostos nitrogenados não proteicos e açúcares (MASKAN, 2001).

Para resolver esses problemas de deficiência de micronutrientes, a fortificação de alimentos básicos, como os cereais, tem provado ser muito eficiente (POLETTI, GRUISSEM, SAUTTER, 2004). A fortificação é a adição de um nutriente a um alimento, a fim de prevenir ou corrigir uma deficiência desse nutriente para a população. Já o enriquecimento significa restaurar os nutrientes perdidos em um processo (FAO/WHO, 1994). No Brasil, a resolução RDC nº344 (2002) aprovada pelo Ministério da Saúde tornou obrigatória a adição de ferro e de ácido fólico em farinhas de trigo e de milho. A fortificação da farinha consiste na adição de pequena quantidade de ferro em um grande volume de farinha, cuja proporção é de 0,22 kg/1000 kg, e isso ocasiona uma alta variabilidade no teor de ferro no produto final (KIRA et. al., 2006).

Diante do baixo conteúdo de micronutrientes, das perdas provocadas pela hidratação de grãos e da falta de homogeneidade na adição de ferro à farinha, estudos estão voltados para promover a entrada ou retenção de compostos de interesse durante a hidratação, como é o caso de estudos de fortificação na parboilização do arroz (PROM-U-THAI et al., 2008) e hidratação de feijão (MIANO e AUGUSTO, 2018).

A análise de quais nutrientes são perdidos dos grãos na hidratação é um assunto pouco explorado na literatura. Sendo assim, este capítulo visa investigar a perda de

zinco no trigo durante as hidratações isotérmica e periódica. A operação periódica é uma técnica inovadora de intensificação de processo na hidratação de grãos (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018), e este estudo também visa uma comparação entre as condições de hidratação. Após constatar a perda do Zn, uma fortificação foi proposta neste estudo, com análise da cinética e da difusividade do Zn no trigo, em comparação com análise cinética e difusividade da água no trigo. A difusividade é determinada pelo parâmetro (D) do modelo de difusão, o qual apresentou ajuste satisfatório aos dados experimentais de hidratação isotérmica e periódica do trigo (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018).

O Zn foi escolhido para este estudo, uma vez que está entre os micronutrientes com maior deficiência na alimentação (SALES e PEDRAZA, 2013; CARVALHO et al., 2015), e que o grão de trigo possui baixo conteúdo desse mineral na sua composição (LYONS *et al.*, 2005; YU e ZHOU, 2004; QUAGLIA, 1991). Além disso, o Zinco foi estudado na fortificação do arroz e apresentou alta absorção nos grãos (PROM-U-THAI et al., 2010).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

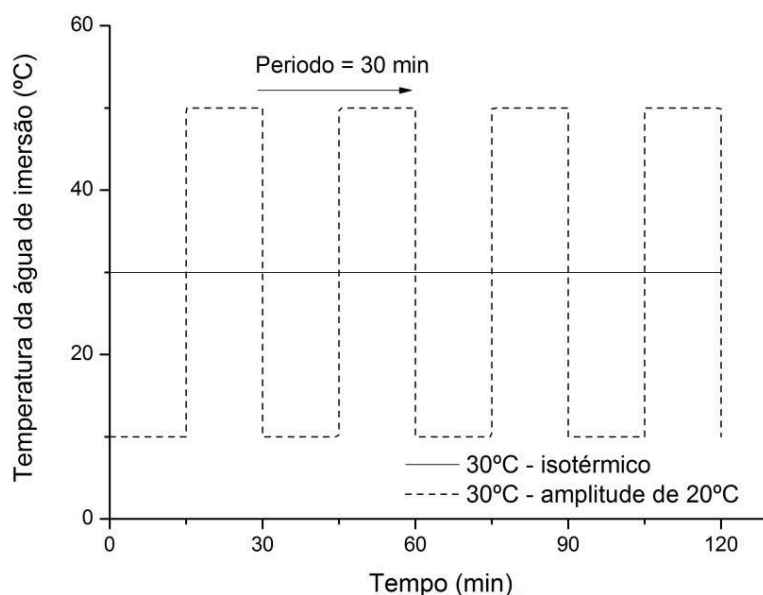
4.2.1 AMOSTRAS

Amostras de trigo BRS220 (safra 2014) foram doadas pela Cooperativa Agrária Agroindustrial, localizada no Estado do Paraná. As amostras apresentaram umidade inicial de 12,8%, em base úmida.

4.2.2 ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO

Nos ensaios de hidratação isotérmica, 50 g de trigo foram imersos em um béquer com 100 mL de água destilada à temperatura de 30°C. Os experimentos foram realizados em triplicata e os béqueres colocados em um banho termostático, por 360 minutos. Para realizar a cinética da hidratação, as amostragens foram feitas nos seguintes tempos: 0, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. O conteúdo de umidade do trigo, em base úmida, foi determinado por secagem em estufa (Quimis Q.317B242, Brasil) à 105°C por 24 horas, de acordo com AOAC (1995).

FIGURA 4.1- MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DA ÁGUA DO BANHO TERMOSTÁTICO PARA HIDRATAÇÃO PERIÓDICA, COM AMPLITUDE DE 20°C E PERÍODO DE 30 MIN.



FONTE: O autor (2018)

Os experimentos da hidratação periódica foram realizados com dois banhos termostáticos, durante 360 minutos. A hidratação periódica foi realizada considerando a temperatura média de 30°C, com 20°C de amplitude e período de 30 minutos, sendo assim, um dos banhos foi mantido à 10°C e o outro banho mantido à 50°C, e a modulação da temperatura foi obtida alternando-se o béquer entre os dois banhos termostáticos, entre a temperatura mais baixa e a mais alta (Figura 4.1). A quantidade de amostra e os tempos de coleta para determinação de umidade foram realizados da mesma forma que na hidratação isotérmica. O experimento de operação periódica foi realizado segundo Mattioda, Jorge e Jorge (2018). A escolha pelas condições de hidratação isotérmica e periódica foi feita com base no Capítulo 3, uma vez que a hidratação periódica com amplitude de 20°C foi a condição que apresentou a maior difusividade (D) em comparação com a isotérmica (realizada na temperatura média entre os níveis alto e baixo).

A fortificação dos grãos de trigo com Zn foi realizada nas hidratações isotérmica e periódica, seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente. A única diferença é que, desta vez, os grãos foram imersos em solução aquosa de sulfato de zinco - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (400mg Zn/L). Foi empregada a mesma concentração da solução adotada por Prom-U-Thai et al. (2010). O sulfato de zinco é solúvel em água, portanto

foi escolhido para fortificar os grãos de trigo. A cada amostragem, os grãos foram enxaguados com água destilada (3 vezes) para retirada da solução de Zn da superfície do grão.

Neste capítulo, os experimentos realizados com grãos de trigo imersos em água pura foram denominados hidratação, já os experimentos com grãos de trigo imersos em água com solução de sulfato de Zn foram denominados de fortificação.

4.2.3 IDENTIFICAÇÃO DAS ALTERAÇÕES QUÍMICAS

Os grãos de trigo hidratados e fortificados, na condição isotérmica, foram analisados por Espectroscopia Raman (Witec/Alpha 300R/Alemanha), equipado com laser verde de 532 nm (15 mW *laser power*), com o objetivo de identificar as alterações químicas. Foi estabelecido tempo de integração de 3 segundos com 10 acumulações e sinal entre 400 a 3800 cm^{-1} . Previamente, os grãos foram cortados no sentido transversal. Grãos de trigo *in natura* também foram analisados por Raman.

4.2.3 DETERMINAÇÃO DE CONTEÚDO DE ZINCO ABSORVIDO NO GRÃO

O conteúdo de Zn dos grãos de trigo *in natura* e hidratado foi determinado com o uso do espectrofotômetro de absorção atômica (GBC, Modelo Avanta), e as amostras foram preparadas segundo os procedimentos do Instituto Adolf Lutz (2008).

As amostras de grãos de trigo (2g) foram coletadas a cada 1 hora, totalizando 6 amostragens, e foram colocadas em cadinhos de porcelana, aquecidas em mufla durante 4 horas à 500°C. Após esse período, os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em dessecador. As amostras foram umedecidas com água desmineralizada e 1 mL de HNO_3 foi adicionado ao cadinho. Os cadinhos com as amostras foram aquecidos em chapa aquecedora até cessar o desprendimento de fumaça. Feito isso, os cadinhos retornaram para a mufla (500°C) por 4 horas. Este procedimento foi repetido duas vezes, até a obtenção de cinzas claras e isentas de carvão. As cinzas foram dissolvidas em 20mL de ácido clorídrico (10%), e para a completa dissolução, foram colocadas em chapa aquecedora durante 30 minutos. A solução do cadinho foi transferida com água destilada para um balão volumétrico de 50 mL, e o volume do balão foi completado.

Todo o procedimento foi realizado em triplicata e os utensílios foram previamente higienizados com solução de ácido clorídrico (10%). A água destilada foi utilizada no experimento tanto para imersão dos grãos, como para a preparação de solução ácida. Para a leitura das amostras no espectrofotômetro de absorção atômica, o branco das amostras foi uma solução de ácido clorídrico (10%).

4.2.4 DIFUSIVIDADE DA ÁGUA E DO ZINCO NO TRIGO

O modelo de difusão (1988) possui apenas um parâmetro, o coeficiente de difusão (D), e foi usado para descrever o comportamento da absorção de água na hidratação de trigo (Equação 4.1). Onde D é o coeficiente de difusão, U é a umidade, r é o raio e t é o tempo.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad (\text{Equação 4.1})$$

Uma solução analítica pode ser obtida a partir da Equação 4.1 assumindo as seguintes considerações: (1) o grão de trigo possui formato esférico; (2) o coeficiente de difusão não depende da concentração de umidade; (3) a alteração de volume do grão durante a hidratação é desprezível; (4) a resistência da superfície do grão para a transferência de água é desprezível; (5) a superfície alcança instantaneamente o equilíbrio da umidade; (6) o processo é controlado apenas pelo mecanismo de difusão (PRASAD, VAIRAGAR, BERA, 2010; BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004). Neste estudo, o trigo foi considerado com geometria esférica, assim como a cevada foi considerada esférica nos estudos de Mayolle et al. (2012) e Montanuci, Jorge e Jorge (2014). Portanto, a quantidade total de substância que difundem no grão pode ser obtido pela Equação 4.2.

$$RU = \frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} e^{\left(-\frac{D \pi^2}{r^2} n^2 t \right)} \quad (\text{Equação 4.2})$$

A Equação 4.2 pode ser resolvida truncando até no sétimo termo. Onde U_t é a umidade em determinado tempo (%), U_e é o conteúdo de umidade de equilíbrio (%), U_0

é o conteúdo de umidade inicial (%), D é o coeficiente de difusão (m^2/s), r é o raio (m) e t é o tempo (s).

Para determinar a difusividade do Zn no grão de trigo, utilizou-se a mesma equação (Equação 4.2), porém ao invés de usar os valores de umidade, foram utilizados os valores de concentração de Zn (g/L).

Os ajustes dos modelos matemáticos foram obtidos por regressão não linear, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt, e a qualidade dos ajustes foi analisada com base nos valores da raiz quadrada do erro médio relativo (RMSE) (Equação 4.3) e do erro médio relativo (P) (Equação 4.4).

$$\text{RMSE} = 100 \sqrt{\frac{1}{n} \sum \left(\frac{Y - \hat{Y}}{Y} \right)^2} \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde Y é o valor experimental, \hat{Y} é o valor estimado pelo modelo, e n é a quantidade de dados observados.

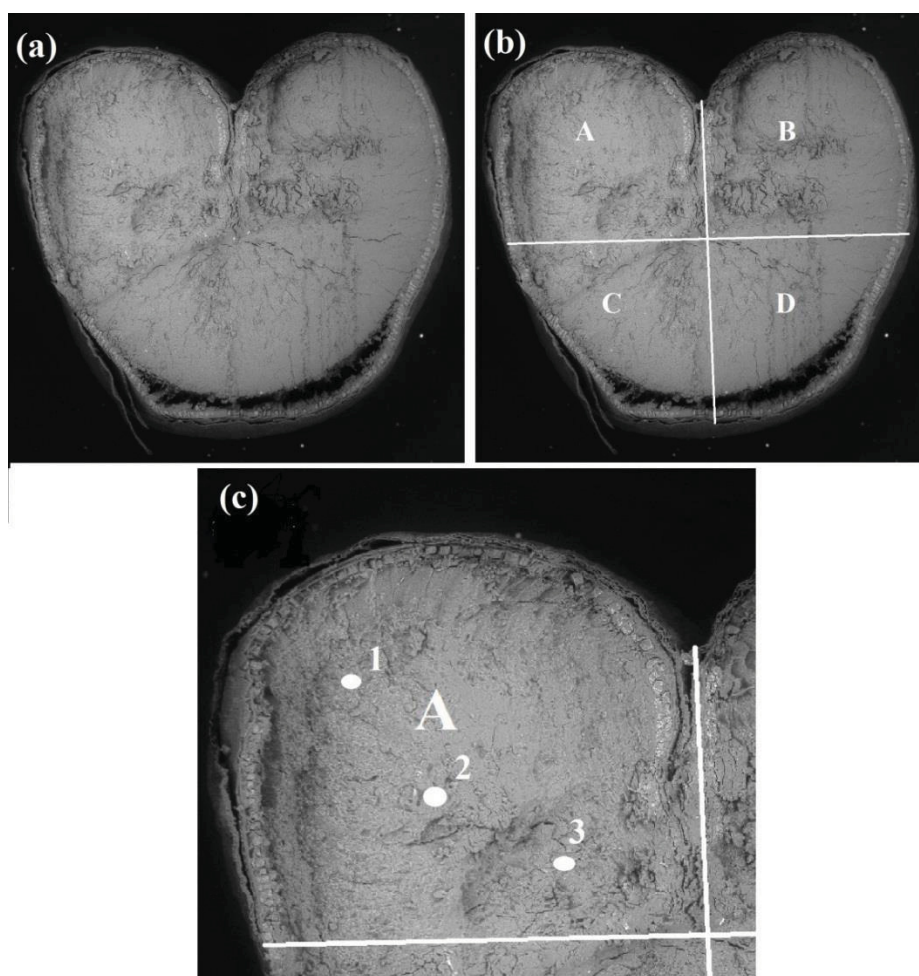
4.2.5 COMPORTAMENTO DE ABSORÇÃO DE ZINCO NO TRIGO

O comportamento de absorção de Zn no trigo foi determinado com base na análise morfológica e química dos grãos. A morfologia do trigo foi caracterizada com o uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (VEGA 3LMU, Tescan, República Checa). Os grãos foram cortados e fixados no suporte de metal com fita de cobre.

Quanto à análise química dos grãos, foi realizada por meio do EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), acoplado ao MEV, com tempo de análise de 120 segundos e tensão de 7 kV. A análise por EDS permite identificar a composição de uma amostra, de maneira qualitativa, em pontos específicos da imagem. Neste estudo, o principal objetivo do EDS é verificar a distribuição do Zn no grão hidratado, cortado longitudinalmente, e analisar o comportamento da absorção do mineral no grão. Para tanto, foi necessário obter a imagem do corte longitudinal e determinar os pontos para a análise (Figura 4.2).

Primeiramente o grão foi dividido em quadrantes (Figura 4.2b), e o quadrante A foi escolhido para ser investigado em todas as análises de EDS. Como se trata de uma análise pontual, dentro do quadrante A, são escolhidos os pontos 1, 2 e 3, os quais são distribuídos de maneira que possam alcançar diferentes partes do quadrante, do ponto mais próximo do pericarpo ao centro do grão.

FIGURA 4.2 – MORFOLOGIA DO GRÃO DE TRIGO *IN NATURA*, PARA DEMONSTRAÇÃO DA DIVISÃO EM QUADRANTES (b) E OS PONTOS ANALISADOS POR EDS (c).



FONTE: O autor (2018)

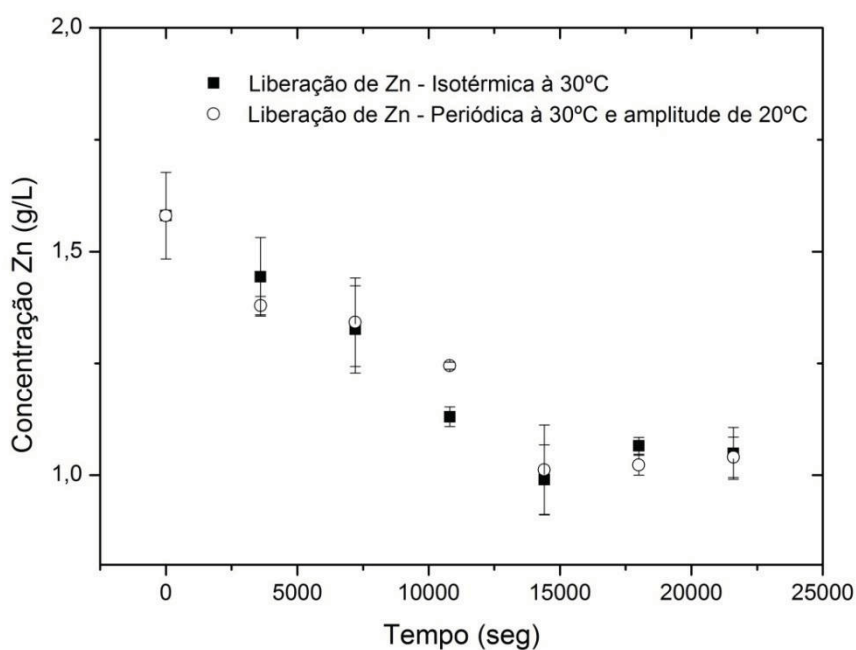
Para a análise de EDS, as amostras foram hidratadas com solução de sulfato de zinco, em tempos pré-determinados (0; 2,5 e 6 horas). Essa solução foi feita com base na solubilidade do sulfato de zinco (57,1g/100 mL de água). O peso molecular do $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é de 287,54 g/L.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 COMPORTAMENTO CINÉTICO DA DIFUSÃO DA ÁGUA E DO ZN NO TRIGO

O primeiro objetivo deste capítulo foi investigar a liberação de Zn durante a hidratação isotérmica e periódica (Figura 4.3). Para isso, grãos de trigo foram imersos em água pura à 30°C e a partir de um estudo cinético observou-se que ao longo das 6 horas de hidratação houve uma perda de 34% no conteúdo de Zn, para ambas as condições de hidratação, isotérmica (30°C) e periódica (30°C com amplitude de 20°C) (Tabela 4.1).

FIGURA 4.3 – LIBERAÇÃO DE ZN NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA, POR 6 HORAS.



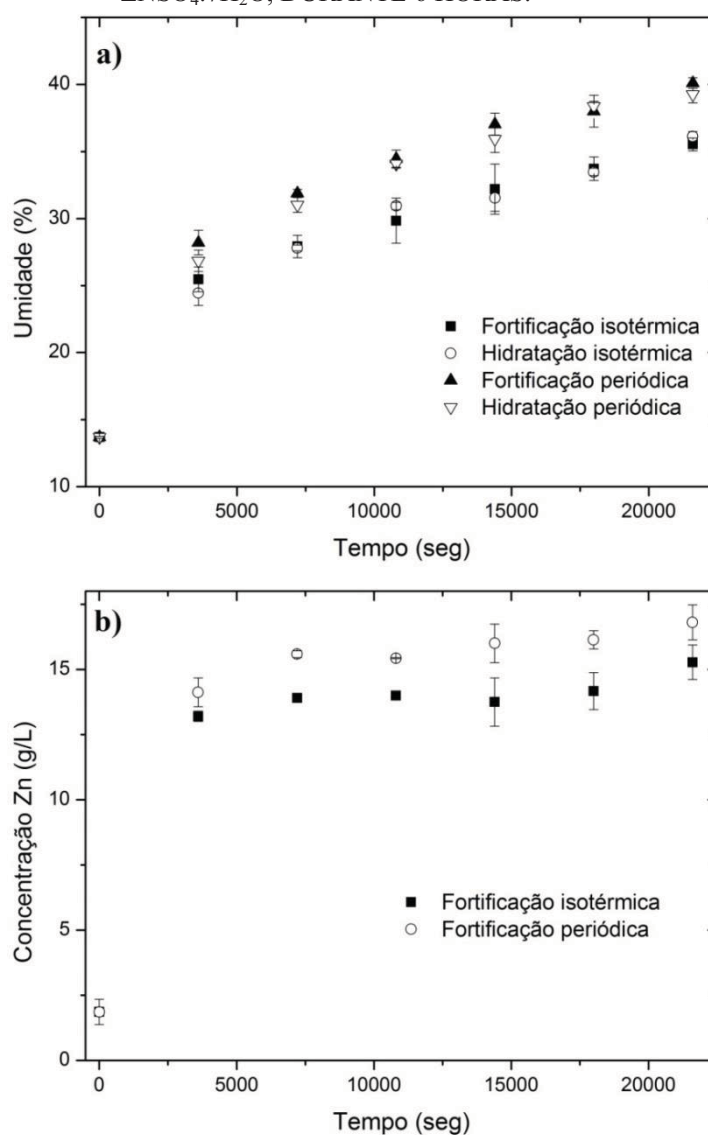
FONTE: O autor (2018)

O grão de trigo *in natura* apresentou 1,6 g/L de Zn no início das hidratações isotérmica e periódica, e ao final dos processos apresentou 1,04 g/L. O mesmo conteúdo de Zn liberado nos dois tipos de hidratação significa que a operação periódica não interferiu na liberação do mineral, além disso, a operação periódica não interferiu na

curva cinética e as duas condições de hidratação mantiveram a mesma tendência (Figura 4.3). A perda de Zn do trigo durante a hidratação foi prevista, tendo em vista que Maskan (2001) avaliou a perda de sólidos durante a hidratação de trigo e afirmou que a perda de sólidos pode estar associada à perda de alguns minerais.

Constatada a perda de Zn durante a hidratação isotérmica e periódica (Figura 4.3), o comportamento cinético da absorção de água em grãos de trigo imersos em água pura (hidratação) e grãos de trigo imersos em água com solução de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (fortificação) foi investigado (Figura 4.4a). A absorção de Zn em grãos de trigo imersos em água com solução de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (fortificação) também foi analisada. (Figura 4.4b)

FIGURA 4.4 – COMPORTAMENTO CINÉTICO DA ÁGUA (a) E DO ZINCO (b) NO GRÃO DE TRIGO DURANTE A HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA, COM E SEM SOLUÇÃO DE $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, DURANTE 6 HORAS.



FONTE: O autor (2018)

A absorção de água no trigo seguiu o mesmo comportamento de outros grãos (Figura 4.4a), como arroz (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018), soja (BORGES, JORGE, JORGE, 2017) e cevada (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2013). O estudo de Maskan (2002), com outro cultivar de trigo, apresentou o mesmo comportamento.

No início da hidratação houve rápida absorção de água no grão, atribuída ao mecanismo de capilaridade (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018) (Figura 4.4a). As fibras e fissuras presentes no pericarpo do grão contribuíram para o mecanismo de capilaridade e a água apresentou alta taxa de hidratação no início do processo (BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004). Além da capilaridade, a difusão também está presente no início da hidratação (Becker 1960). No decorrer da hidratação notou-se a redução gradual da taxa de absorção de água, e nesta etapa a entrada de água para o interior do grão foi atribuída ao mecanismo de difusão (MATTIODA, JORGE, JORGE, 2018). Notou-se também que a cinética da absorção de água nos grãos não foi alterada pela presença de Zn na água de imersão (Figura 4.4a). Essa observação também foi feita em trabalho com incorporação de Fe no feijão, o qual não alterou a cinética da hidratação do grão (MIANO, AUGUSTO, 2018).

O processo de hidratação com 13,7% de umidade, e na hidratação isotérmica com solução de Zn (ISO30-Zn) os grãos alcançaram 35,5% de umidade, na hidratação isotérmica em água pura os grãos alcançaram 36,1% de umidade, na hidratação periódica com solução de Zn (P30A20-Zn) os grãos alcançaram 40,1% de umidade, e na hidratação periódica em água pura os grãos alcançaram 39,2% de umidade (Figura 4.4a). A partir desses valores, constatou-se que com a hidratação periódica os grãos absorveram maior conteúdo de água (10%, em média) em comparação com a isotérmica, resultando em maior taxa de hidratação. Esse resultado era esperado, tendo em vista que no estudo de Mattioda, Jorge e Jorge (2018), na hidratação isotérmica à 40°C e na hidratação periódica com amplitude de 20°C houve aumento da taxa de hidratação. Os dados dessa pesquisa reforçam que a operação periódica é capaz de intensificar o processo de hidratação do trigo, conforme foi constatado na pesquisa de Mattioda, Jorge e Jorge (2018).

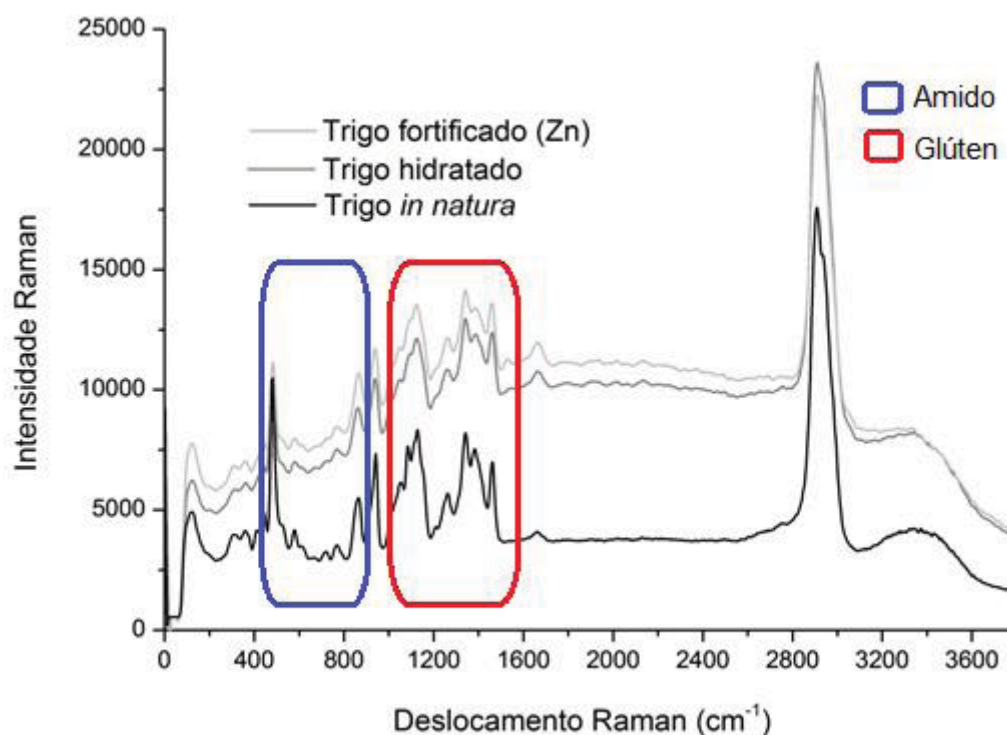
Com relação ao comportamento cinético da absorção de Zn, nota-se um aumento significativo no conteúdo de Zn, tanto na operação isotérmica quanto periódica, consequência da absorção do mineral no grão (Figura 4.4b). Houve aumento de 8 e 9 vezes se comparado ao teor de Zn inicial, na hidratação isotérmica e periódica, respectivamente. Esses dados demonstram que a concentração inicial de Zn no trigo (1,8

g/L) aumentou com o tempo de hidratação e com o emprego da operação periódica. Miano e Augusto (2018) também verificaram o aumento do Fe no feijão ao longo do processo de hidratação convencional e com o uso de ultrassom. Os autores constataram que após 510 minutos de processo, o feijão aumentou seu conteúdo de Fe de 51.4 mg/kg para 798.2 mg/kg com o uso de ultrassom, e para 1418.6 mg/kg sem o uso de ultrassom.

4.3.2 INVESTIGAÇÃO SOBRE ALTERAÇÕES QUÍMICAS

Com o objetivo de identificar se houve alterações químicas durante a hidratação e a fortificação, grãos de trigo foram analisados por Espectroscopia Raman (Figura 4.5).

FIGURA 4.5 – ESPECTRO RAMAN DO TRIGO *IN NATURA*, HIDRATADO E FORTIFICADO À 30°C.



FONTE: O autor (2018)

O glúten, de acordo com Jääskeläinen et al (2013) e Kwek et al. (2018), é responsável pelo deslocamento de 1000 a 1600 cm^{-1} , o qual diz respeito ao alongamento de anéis aromáticos do glúten. As unidades aromáticas do glúten são originárias de

fenilalanina, tirosina e triptofano, considerados aminoácidos aromáticos típicos do glúten (WIESER, 2007).

Os carboidratos (arabinoxilano, β -glucano e amido) possuem vibrações de estiramento C-O-C características da ligação glicosídica vista como bandas em 1095 e 1120 cm^{-1} , as quais também são características para celulose (JÄÄSKELÄINEN et al, 2013). As bandas características mais intensas do amido foram a 480 e 901 cm^{-1} , atribuídas às vibrações do anel de glucopirranose no amido (KIZIL et al., 2002; KWEK et al, 2018).

O pico de maior intensidade foi observado entre 2800 e 3100 cm^{-1} , em virtude das ligações de C-H no amido (BARTZ et al., 2012). Já no deslocamento entre 3200 e 3600 cm^{-1} não houve formação de picos evidentes, mas observou-se um comportamento característico da presença da água nas amostras, conforme observado por Balbinoti et al. (2018b).

Os grupos químicos identificados ao longo do deslocamento Raman (cm^{-1}) para o trigo *in natura* foram os mesmos observados para as amostras hidratada e fortificada (Figura 4.5). Isso significa que, tanto a hidratação como a fortificação, não foram capazes de alterar a composição química no interior dos grãos de trigo. A não identificação de alterações químicas pelo espectro Raman foi importante neste estudo, para comprovar que o Zn não formou novas ligações na estrutura dos grãos de trigo.

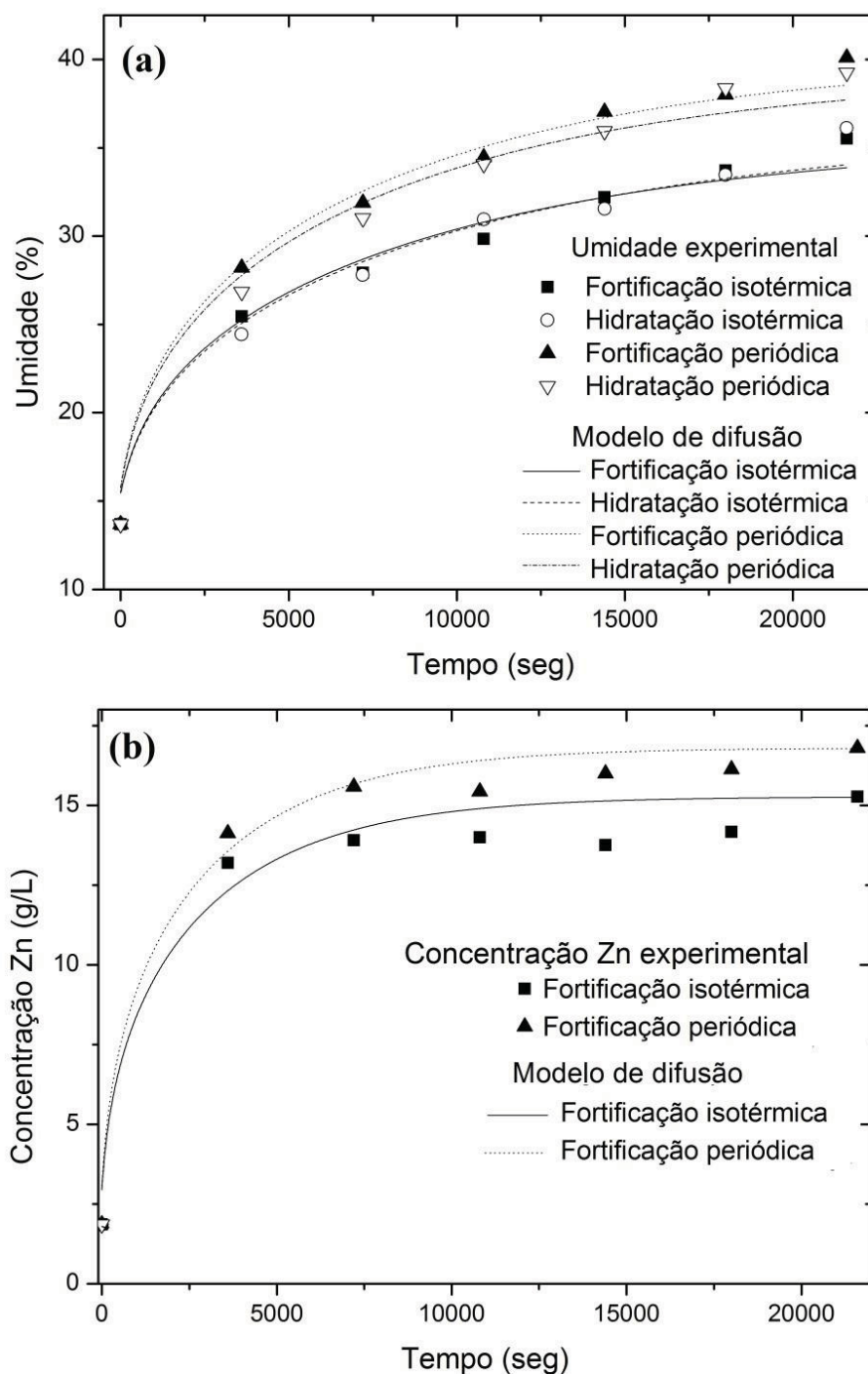
4.3.2 DIFUSIVIDADE DA ÁGUA E ZN NO TRIGO

A difusividade da água e do Zn foi determinada a partir do ajuste do Modelo de difusão aos dados experimentais de absorção de umidade e Zn nos grãos de trigo, e com a obtenção do coeficiente de difusão (D). O modelo de difusão descreveu adequadamente a hidratação e a fortificação com Zn (Figura 4.6), com coeficiente de correlação médio (R^2) de 0,96 (Tabela 4.1). Em estudo com arroz, o modelo de difusão também descreveu adequadamente a hidratação, resultando em R^2 de 0,99 (BALBINOTI, JORGE, JORGE, 2018).

Os valores médios de P e RMSE da absorção de umidade no trigo foram de 3,88% e 0,1027%, respectivamente (Tabela 4.1). Sendo que um modelo matemático é considerado adequado para descrever um processo quando os valores de P são menores que 10% e RMSE são menores que 5% (MOHAPATRA e RAO, 2005). Sendo assim, o

modelo de difusão descreveu adequadamente os dados experimentais de hidratação do trigo. O modelo de difusão também descreveu de maneira satisfatória o comportamento de absorção de Zn no trigo, com valores médios de P e RMSE de 5,30% e 0.1402%, respectivamente (Tabela 4.1).

FIGURA 4.6 – PREVISÃO DO MODELO DE DIFUSÃO PARA H₂O (a) E ZN (b) NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA À 30°C E PERIÓDICA COM AMPLITUDE DE 20°C, DURANTE 360 MINUTOS.



FONTE: O autor (2018)

TABELA 4.1 – DIFUSIVIDADE (D) DA H₂O E DO ZN, ANÁLISE DO AJUSTE (P E RMSE) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R²) DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DO TRIGO, IMERSO EM ÁGUA PURA E SOLUÇÃO DE ZNSO₄.7H₂O.

		D ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	Desvio ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	P (%)	RMSE (%)	R ²
H₂O	Fortificação ISO	31,2	3,18	3,71	0,0981	0,97
	Hidratação ISO	28,2	2,97	3,97	0,1050	0,97
	Fortificação PER	35,0	3,10	3,60	0,0952	0,98
	Hidratação PER	34,6	3,59	4,25	0,1124	0,98
	Média	32,2	3,21	3,88	0,1027	0,98
Zn	Fortificação ISO	92,6	22,9	5,44	0,1440	0,95
	Fortificação PER	93,9	16,4	5,87	0,1552	0,98

FONTE: O autor (2018).

A difusividade média da água no trigo durante a hidratação e a fortificação isotérmica (Fortificação ISO, Hidratação ISO) foi de $29,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Tabela 4.1), considerada maior se comparada à cevada, que apresentou valores de $5,98 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ se hidratada à 22°C (MAYOLLE et al., 2012) e $8,57 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ se hidratada à 30°C (MONTANUCI, JORGE, JORGE, 2014). A difusividade do trigo neste estudo também apresentou valores maiores se comparado ao arroz hidratado à 35°C, com D de $17,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (BELLO, TOLABA, SUAREZ, 2004). No entanto, a difusividade do trigo obtida neste estudo foi menor se comparada ao da semente de gergelim, com valor de $41,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ durante a hidratação à 27°C (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009). Essa diferença nos valores de difusividade entre os tipos de grãos, segundo Montanuci, Jorge e Jorge et al. (2014), pode ser explicado por diferenças físicas, químicas e estruturais dos grãos analisados.

Com relação à difusividade da água nos grãos imersos em água pura (Hidratação ISO, Hidratação PER), observou-se que a operação periódica aumentou a difusividade em 23% (Tabela 4.1). Esse comportamento era esperado, tendo em vista que no Capítulo 3 a operação periódica foi comprovadamente eficiente nesta mesma condição de processo. Importante lembrar que o aumento da transferência de massa com o emprego da modulação da temperatura também pode ser atribuído ao gradiente de temperatura, conhecido como efeito Soret (DATTA, 2007). Além disso, temperaturas mais elevadas contribuíram para o amolecimento do pericarpo de grãos, causando uma rápida redução em sua resistência à penetração de água (BOLADE e ANOTA, 2017).

A difusividade do Zn nos grãos de trigo imersos em solução de Zn também foi avaliada, resultando em valores de $92,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e $93,9 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para as hidratações

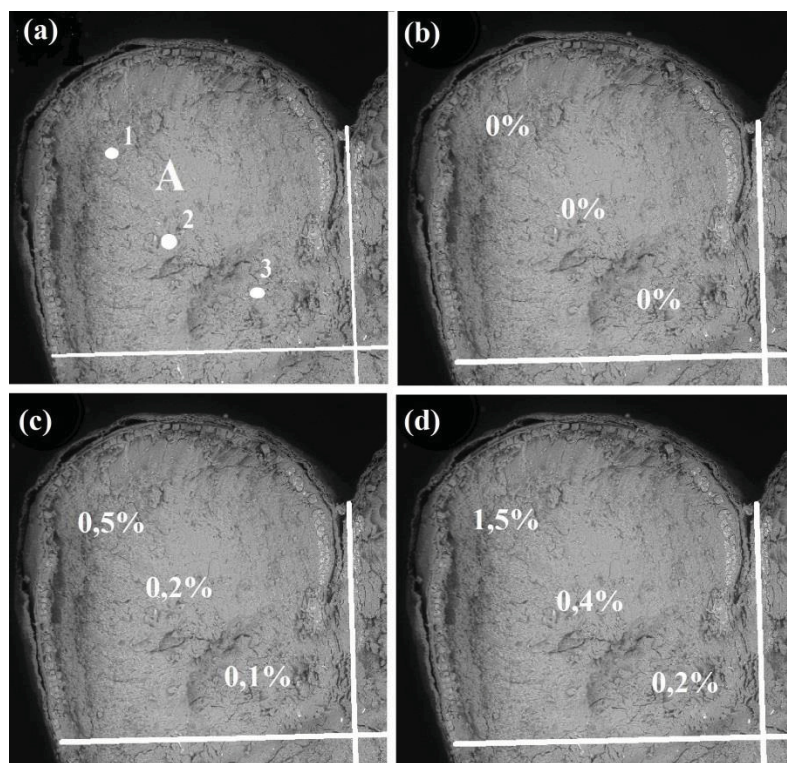
isotérmica e periódica, respectivamente (Tabela 4.1). Esses valores de difusividade demonstraram que é possível que um mineral de interesse, nesse caso o Zn, seja absorvido pelo grão durante a etapa de hidratação. Observou-se, ainda, que a difusividade do Zn no grão foi 3 vezes maior em comparação com a difusividade da água. Além disso, nessa situação o emprego da operação periódica aumentou em 1,4% a difusividade em comparação com a isotérmica, sendo assim, nesse caso a operação periódica teve pouca influência.

Com base nas curvas cinéticas e nos valores de difusividade (D), observou-se que a operação periódica intensificou o processo de absorção de água nos grãos de trigo. Esse resultado era previsto, tendo em vista que essa constatação foi feita por Mattioda, Jorge e Jorge (2018), no estudo da difusividade da água em grãos de trigo hidratados de maneira isotérmica e periódica.

4.3.3 COMPORTAMENTO DA ABSORÇÃO DO ZN NO TRIGO

A partir das análises de EDS, acoplado ao MEV, foi possível identificar o comportamento da absorção do Zn no trigo (Figura 4.7). No tempo 0 de hidratação, o EDS não foi capaz de detectar o Zn no grão, em nenhum dos pontos (Figura 4.5b). Isso não significa que o Zn não estava presente no grão, apenas a técnica de EDS não detectou quantidades muito pequenas do mineral. O Zn está entre os elementos de menor quantidade no trigo, presente em quantidade de 1-5mg/100g (KENT, 1987). No tempo de hidratação de 2,5 horas, já é possível perceber certa quantidade de Zinco, detectado nos 3 pontos. Nesse tempo, o conteúdo de Zn aparece de maneira decrescente do ponto mais próximo do pericarpo (ponto 1) para o ponto mais próximo do centro (ponto 3) (Figura 4.7c). No tempo de 6 horas, nota-se o mesmo comportamento, sendo maior o conteúdo de Zn no ponto 1 e menor o conteúdo no ponto 3, porém em maiores quantidades devido ao tempo de hidratação (Figura 4.7d). A partir dessas informações, o Zn adicionado na água de imersão penetrou efetivamente nas camadas mais internas dos grãos de trigo, atingindo o centro do grão. Essa mesma constatação foi feita em trabalho com fortificação de arroz com Zn na etapa de parboilização (PROM-U-THAI, 2010).

FIGURA 4.7 –ANÁLISE DE ZN NO TRIGO HIDRATADO EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE ZINCO (57,1G/100 ML DE ÁGUA) POR 0 HORAS (B), 2,5 HORAS (C) E 6 HORAS (D).



FONTE: O autor (2018)

O perfil de distribuição do Zn no grão hidratado foi previsto com base no estudo de Mattioda, Jorge e Jorge (2018), o qual investigou o comportamento da absorção de água no trigo com o uso de um agente traçador (corante azul de metileno). No estudo de Mattioda Jorge e Jorge (2018), foi constatado que a entrada de água no grão acontece primeiramente pela micrópila, por capilaridade, porém neste estudo, não foi possível detectar a entrada de Zn através da micrópila por EDS. Mattioda Jorge e Jorge (2018) constataram que, em seguida, a entrada de água no grão aconteceu através do pericarpo, por capilaridade, devido aos poros e fissuras, e o mecanismo de difusão contribuiu para que a água entrasse mais para o interior do grão. A partir da análise de EDS e dessas informações, sugere-se que o Zn teve o mesmo comportamento de absorção, com a entrada do mineral pela micrópila e pericarpo, por capilaridade e em seguida pelo mecanismo de difusão. Essa observação concorda com a afirmação de Miano e Augusto (2018), os quais afirmaram que o Fe foi incorporado no feijão juntamente com a água, pelos mesmos mecanismos de entrada de água (capilaridade e difusão).

A análise de distribuição de mineral no trigo demonstra que, apesar do revestimento do grão ser rico em compostos que se ligam ao zinco, como fitato e

proteína (PROM-U-THAI et al., 2008), houve a entrada do zinco mais para o interior do grão e a mobilidade do zinco no endosperma não foi influenciada (Figura 4.7). Em estudo com zinco na fortificação do arroz, os autores afirmaram que o mineral penetrou nas camadas mais internas do grão e aumentou significativamente a concentração de zinco no arroz polido (PROM-U-THAI, et al., 2010).

O fato de o mineral alcançar o centro do grão na fortificação durante a hidratação (Figura 4.7) pode ser uma vantagem diante da fortificação convencional de farinhas, uma vez que esses grãos fortificados se tornam farinhas mais homogêneas quanto conteúdo de mineral fortificado. Ao contrário da fortificação convencional da farinha, a partir da RDC nº344 de 2002, a qual consiste na adição de pequena quantidade de ferro em um grande volume de farinha (0,22 kg/1000 kg), ocasionando uma alta variabilidade no teor de ferro no produto final (KIRA et. al., 2006).

4.4 CONCLUSÕES

Este estudo investigou a perda de zinco do trigo durante a sua hidratação em água pura, e a partir das curvas cinéticas foi possível constatar que ocorreu uma perda de 34% de Zn durante a hidratação isotérmica e periódica.

Além de investigar a perda de zinco durante a hidratação de trigo, este estudo propôs uma fortificação durante a hidratação, e a partir das curvas cinéticas e nas condições experimentadas, o conteúdo de Zinco no trigo aumentou de 8 a 9 vezes durante a hidratação isotérmica e periódica, respectivamente. A incorporação de zinco no trigo durante o processo de hidratação foi possível, conseqüentemente, outros minerais e outros grãos podem ser estudados como possibilidade de fortificação, tendo em vista que o custo adicional desta etapa consiste somente na adição de solução do mineral na água de imersão. Além disso, existe uma grande possibilidade de resultar em uma farinha fortificada mais homogênea, tendo em vista que o mineral alcança até o centro do grão.

Quanto à modelagem matemática, o modelo de difusão apresentou ajuste adequado aos dados de absorção de umidade e Zn no trigo durante a hidratação isotérmica e periódica, com P máximo de 2,36% e RMSE máximo de 0,0624%. Em estudos anteriores já foi constatado que o modelo de difusão pode ser empregado como ferramenta para descrever o comportamento cinético da umidade no grão, mas a partir

deste estudo, pode-se afirmar que este modelo pode descrever de maneira satisfatória a absorção de Zn no trigo. Quanto ao parâmetro do modelo, a difusividade (D) do Zn no interior do grão, foi 3 vezes maior se comparado com a difusividade da água. Esses dados confirmam que é possível que um mineral de interesse, nesse caso o Zn, seja absorvido pelo grão durante a etapa de hidratação.

Este trabalho realizou um estudo da absorção de água e mineral no grão de trigo imerso em água pura e em solução de sulfato de zinco, com foco nos fenômenos de transferência de massa e difusividade no interior do grão. Um estudo voltado para as questões nutricionais, como a biodisponibilidade do mineral incorporado ao trigo, deve ser realizado. Sendo assim, esse trabalho não teve a intenção de realizar uma abordagem nutricional, mas trata-se de um estudo de fortificação com resultados muito relevantes para a área de hidratação de grãos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A elaboração de todos os capítulos desta tese (1, 2, 3 e 4) contribuiu de maneira significativa com a pesquisa e o desenvolvimento na área de hidratação de grãos, abrangendo a hidratação do trigo, intensificação do processo da hidratação e fortificação de grãos.

No **CAPÍTULO 1** foi constatado que a operação periódica é uma técnica inovadora para intensificar a hidratação de grãos, mas até o momento foi pouco explorado na literatura. Sendo assim, o uso dessa técnica pode ser investigado abordando outras faixas de temperatura, com variações de amplitude e período, e até mesmo com outros grãos. Outra constatação feita a partir dessa pesquisa é a necessidade de se investigar e identificar os componentes liberados durante a hidratação, com a finalidade de propor uma fortificação e promover o aumento da sua qualidade nutricional. Por fim, este capítulo apresentou a modelagem matemática como uma ferramenta útil para avaliar o efeito de algumas técnicas ou tecnologias de intensificação de processo de hidratação e para descrever o comportamento de absorção de substâncias, como minerais, na fortificação de grãos. Essa última aplicação dos modelos matemáticos ainda não foi explorada, uma vez que trabalhos com fortificação não avaliaram a difusividade do mineral no grão.

O **CAPÍTULO 2** possui informações que podem auxiliar, de forma simples e prática, na manutenção de processos industriais e no desenvolvimento de novos produtos de trigo. Os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais de hidratação, permitem o controle do processo de hidratação industrial de forma simples e barata. Além disso, este estudo apresentou a estimativa das propriedades termodinâmicas do processo de hidratação, as quais forneceram informações sobre a energia de ativação (E_a) e as variações de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) associada ao grau de desordem e a Energia Livre de Gibbs (ΔG), associada à espontaneidade do processo. Essas propriedades são relevantes para indústrias que processam grãos, o que permite uma melhor caracterização do processo de hidratação e qualidade do produto obtido, podendo ser de grande interesse para cientistas, pesquisadores e profissionais.

No **CAPÍTULO 3** foi apresentada a análise da Operação Periódica mediante modulação da variável temperatura durante a hidratação. Os resultados obtidos evidenciaram o aumento da taxa de transferência de massa e absorção de água no grão de trigo, promovendo a intensificação do processo. Esses dados são relevantes para

indústrias que processam grãos, uma vez que a hidratação periódica reduziu o tempo de processamento em 33%. Verificou-se, ainda, que os modelos matemáticos descreveram adequadamente o processo e permitiram constatar que o coeficiente de difusão (D) e a taxa de transferência de massa (k_1) mediante operação periódica foi maior do que durante a hidratação isotérmica nas temperaturas de 30°C e 40°C. A partir da avaliação da influência da temperatura no processo de hidratação foi possível ainda obter os modelos generalizados tanto para a hidratação mediante operação isotérmica como para a hidratação periódica mediante modulação da temperatura. Assim, neste capítulo foram discutidos aspectos relevantes na área de intensificação de processos e foi apresentada uma técnica inovadora para redução de tempo de processo de hidratação de grãos em geral.

No **CAPÍTULO 4** foi apresentada uma nova abordagem da fortificação de grãos, com foco na cinética da absorção do mineral no grão e nos valores de difusividade, a partir do modelo de difusão. Este estudo, feito com Zn e trigo, apresentou uma fortificação que garantiu um aumento do conteúdo de Zn, de 8 e 9 vezes superior ao teor original do grão, durante a hidratação isotérmica e periódica, respectivamente. O modelo de difusão apresentou ajuste adequado aos dados de absorção de umidade e de Zn no trigo durante a hidratação isotérmica e periódica, assim sendo, este modelo descreveu de maneira satisfatória a absorção de Zn no trigo e permitiu constatar que o coeficiente de difusão do Zinco é aproximadamente três vezes que o da água. É possível que um mineral de interesse, nesse caso o Zn, seja absorvido pelo grão durante a etapa de hidratação, e essa informação é muito importante para as indústrias interessadas em melhorar a característica nutricional dos grãos, e aproveitar uma etapa já existente no processo, a hidratação. Novos estudos ainda precisam ser explorados na área de fortificação de grãos, em outras faixas de temperatura, e com outros grãos, além disso, modelos generalizados precisam ser obtidos para serem empregados como ferramentas simples e práticas por indústrias e pesquisadores.

PRODUÇÕES VINCULADAS

ARTIGOS PUBLICADOS:

MATTIODA, F.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Evaluation of water diffusivity in wheat hydration (*Triticum spp*): Isothermal and periodic operation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 4, e12683, 2018.

MATTIODA, F.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Mathematical modeling of wheat hydration: Process and starch properties.. **Journal of Food Process Engineering**, e12936, 2018.

MATTIODA, F.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Wheat hydration process intensification by periódic operation. **Journal of Food Engineering**, v. 264, p. 153-159, 2019.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABITRIGO. Associação Brasileira da Indústria do trigo. **O que é trigo?** Disponível em: < <http://www.abitrigo.com.br/index.php?mpg=02.00.00> > Acesso em: 17/052018.
- ABU-GHANNAM, N.; MCKENNA, B. The application of Peleg's equation to model water absorption during the soaking of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 32, p.391-401, 1998.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). (1995). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (Vol. 39, p. 21). Arlington: Author.
- BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, L. M. de M.; JORGE, R. M. M. Modeling the hydration step of the rice (*Oryza sativa*) parboiling process. **Journal of Food Engineering**, 216, 81–89, 2018.
- BARTZ, J.; MADRUGA, K. M.; KLEIN, B.; PINTO, V. Z.; DIAS, Á. R. G. Propriedades de pasta de amidos de arroz nativo e acetilados. **Brasilian Journal of Food Technology**, v. 15, p. 78–83, 2012.
- BECKER, H. A. On the absorption of liquid water by the wheat kernel. **Cereal Chemistry**, v.37, n. 3, p. 309-323, 1960.
- BELLO, M.; TOLABA, M. P.; AGUERRE, R. J; SUAREZ, C. Modeling water uptake in a cereal grain during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 95–100, 2010.
- BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 37, p. 811-816, 2004.
- BEWLEY, J. D.; BLACK, M. **Seeds: physiology of development and germination**. 2^o ed. Plenum Publishing Corporation. New York, 1994.
- BLAZEK, J.; SALMAN, H.; RUBIO, A. L.; GILBERT, E.; HANLEY, T.; COPELAND, L. Structural characterization of wheat starch granules differing in amylose content and functional characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 4, p. 705–711, 2009.
- BOGRACHEVA, T. Y.; WANG, Y. L.; WANG, T. L.; HEDLEY, C. L. Structural studies of starches with different water contents. **Biopolymers**. v. 64, n. 5, p.268-281, 2002.
- BORGES, C. W. C.; JORGE, L. M. de M.; JORGE, R. M. M. Kinetic modeling and thermodynamic properties of soybean cultivar (BRS257) during hydration process. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, p12579. 2017.
- BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINS, M. A.; BAPTESTIN, F. M. Análise da hidratação do arroz na parboilização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 713-718, 2010.
- BRASIL. Resolução RDC nº 344, de 13 dez. 2002 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 de dez 2002.
- BULTOSA, G.; HALL, A. N.; TAYLOR, J. R. N. Physico-chemical Characterization of Grain Tef Research Paper. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 461–468, 2002.
- CAMPBELL, J. D.; JONES, C. R. The effect of temperature on the rate of penetration of moisture within damped wheat grains. **Cereal Chemistry**, v. 32, p. 132-139, 1955.
- CARVALHO, C. de C.; FONSECA, P. C. de A.; PRIORE, S. E.; FRANCESCHINI, S.

- do C. C.; NOVAES, J. F. Consumo alimentar e adequação nutricional em crianças brasileiras: revisão sistemática. **Revista Paulista de Pediatria**, v. 33, n. 2, p. 211-221, 2015.
- CHENG, Z. J.; HARDY, R.; W. Effect of extrusion processing of feed ingredients on apparent digestibility coefficient of nutrients for rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquaculture Nutrition**, v. 9, p. 77-83, 2003.
- CHUA, K. J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S. K. Intermittent drying of bioproducts—an overview. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 285–295, 2003.
- CHUNG, H. J.; HOOVER, R.; LIU, Q. The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 44, n. 2, p. 203–210, 2009.
- COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, 2009.
- COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; DOS SANTOS CONCEIÇÃO, W. A.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Evaluation of two mathematical models applied to soybean hydration. **International Journal of Food Engineering**, v. 6, n. 6, p. 1 – 13, 2010.
- COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. de M. Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 603-610, 2005.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Oxford: Oxford University Press, Ely House, London Press, 1975.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.
- DEFENDI, R. O.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. The air temperature modulation impact on the drying of soybeans in a fixed bed. **Drying Technology**, v. 34, n. 5, p. 516-529, 2016.
- DEFENDI, R. O.; SILVA, R. O. da; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M.; Modelagem, simulação e análise da secagem de arroz em operação periódica, p. 12297-12304 In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2014a.
- DEFENDI, R. O.; SILVA, R. O. da; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M.; Simulação da secagem periódica de feijão em leito fixo, p. 12317-12324 In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2014b.
- EDITH, D. M. J.; DIMITRY, M. Y.; RICHARD, N. M.; LEOPOLD, T. N.; NICOLAS, N. Y. Physico-chemical characteristics and rehydration kinetics of five species of cucurbitaceae seeds. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 11, p. 736 – 745, 2017.
- EL-DASH, A. A.; CAMARGO, C. O.; DIAZ, N. M. Fundamentos da Tecnologia de Moagem. Secretaria da Indústria, Comércio e Tecnologia do Estado de São Paulo, p. 1-400, 1982.
- FAO/WHO. Codex Alimentarium (2º ed.). 1994.
- FERREIRA, T.; RASBAND, W. (2012). ImageJ User Guide IJ 1.46r. <http://rsb.info.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf> (acesso em novembro, 2017)
- FRACASSO, A. F.; PERUSSELLO, C.A.; HAMINIUK, C. W. I.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Hydration kinetics of soybeans: Transgenic and

- conventional cultivars. **Journal of Cereal Science**, v. 60, p. 584 – 588, 2014.
- GASTÓN, A.L.; ABALONE, R. M.; GINER, S. A. Wheat drying kinetics. Diffusivities for sphere and ellipsoid by finite elements. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 312-322, 2002.
- GHAFOOR, M.; MISRA, N. N.; MAHADEVAN, K.; TIWARI, B. K. Ultrasound assisted hydration of navy beans (*Phaseolus vulgaris*). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 409–14, 2014
- GOWEN, A.; ABU-GHANNAM, N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. Modelling the water absorption process in chickpeas (*Cicer arietinum* L.)—the effect of blanching pre-treatment on water intake and texture kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 810–9, 2007
- GOLMOHAMMADI, M.; ASSAR, M.; RAJABI-HAMANEH, M.; HASHEMI, S. J. Energy efficiency investigation of intermittent paddy rice dryer: Modeling and experimental study. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 275–283, 2015.
- GREFFEUILLE, V.; ABECASSIS, J.; HELGOUAC'H, C. B. L. V.; LULLIEN-PELLERIN, V. Differences in the aleurone layer fate between hard and soft common wheats at grain milling. **Cereal Chemistry**, v. 82, n. 2, p. 138-143, 2005.
- HALADJIAN, N.; FAYAD, R.; TOUFEILI, I.; SHADAREVIAN, S.; SIDAHMED, M.; BAYDOUN, E.; KARWE, M. pH, temperature and hydration kinetics of faba beans (*Vicia faba* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 27, p. :9–20, 2003.
- HOSENEY, R. Carl. **Principios de ciencia y tecnología de los cereales**. Zaragoza: Acribia, 1991. 321 p.
- Hsu, K. H. A Theoretical Approach to Tempering of Grain. **Cereal Chemistry**, p. 466 – 470, 1984.
- IBARZ, A.; GONZÁLEZ, C.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Kinetic models for water adsorption and cooking time in chickpea soaked and treated by high pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 467–72, 2004.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo:Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- JÄÄSKELÄINEN, A.S.; HOLOPAINEN-MANTILA, U.; TAMMINEN, T.; VUORINEN, T. Endosperm and aleurone cell structure in barley and wheat as studied by optical and Raman microscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 57, p. 543-550, 2013.
- JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2, p. 182–188, 2009.
- JOHNNY, S.; RAZAVI, S. M.; KHODAEI D. Hydration kinetics and physical properties of split chickpea as affected by soaking temperature and time. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 12, p. 8377 – 8382, 2015.
- KAM, K.; ARCOT, J.; WARD, R. Fortification of rice with folic acid using parboiling technique: Effect of parboiling conditions on nutrient uptake and physical characteristics of milled rice. **Journal of Cereal Science**, v. 56, p. 587-594, 2012.
- KANG, S.; DELWICHE, S. R. Moisture diffusion modeling of wheat kernels during soaking. **American Society of agricultural engineers**, v. 42, n. 5, p. 1359-1365, 1999.

- KAPTSO, K. G.; NJINTANG, Y. N.; KOMNEK, A. E.; HOUNHOUIGAN, J.; SCHER, J.; MBOFUNG, C. M. F. Physical properties and rehydration kinetics of two varieties of cowpea (*Vigna unguiculata*) and bambara groundnuts (*Voandzeia subterranea*) seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 91-99, 2008.
- KASHANINEJAD, M.; KASHIRI, M. Hydration kinetics and changes in some physical properties of wheat kernels. **Iranian Food Science & Technology Research Journal**, v. 3, n. 2, p. 47-60, 2008.
- KASHANINEJAD, M.; MAGHSOUDLOU, Y.; RAFIEE, S.; KHOMEIRI, M. Study of hydration kinetics and density changes of rice (Tarom Mahali) during hydrothermal processing. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 1383-1390, 2007.
- KASHIRI, M.; KASHANINEJAD, M.; AGHAJANI N. Modeling water absorption of sorghum during soaking. **Latin American Applied Research**, v. 40, p. 383-8. 2010.
- KENT, N. L. **Tecnología de los cereales**: introducción para estudiantes de ciencia de los alimentos y agricultura. Zaragoza: Acribia, 1987. 221p.
- KHAZAEI, J.; MOHAMMADI, N. Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds (*Sesamum indicum* L.). **Jornal of Food Engineering**, v. 91, p. p.542-552, 2009.
- KIRA, C. S.; BUZZO, M. L.; CARVALHO, M. F. H.; DURAN, M. C.; SAKUMA, A. M. Avaliação dos teores de ferro em farinhas de trigo fortificadas, São Paulo, Brasil. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 65, n. 3, p. 181-185, 2006.
- KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3912-3918, 2002.
- KON, S. Effect of soaking temperature on cooking and nutritional quality of beans. **Journal of Food Science**, v. 44, n. 5, p. 1329 - 1334, 1340, 1979.
- KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**, 1º ed., Rio de Janeiro. LTC. (2007).
- KORNARZYŃSKI, K.; PIETRUSZEWSKI, S.; ŁACEK, R. Measurement of the water absorption rate in wheat grain. **International Agrophysics**, v. 16, p. 33-36, 2002.
- KWEK, J. W.; SILIVERU, K.; CHENG, S.; XU, Q.; AMBROSE, R.P. K. Zein film functionalized atomic force microscopy and Raman spectroscopic evaluations on surface differences between hard and soft wheat flour. **Journal of Cereal Science**, v. 79, p. 66-72, 2018.
- MANEESH KUMAR, M.; PRASAD, K.; SARAT CHANDRA, T.; DEBNATH, S. Evaluation of physical properties and hydration kinetics of red lentil (*Lens culinaris*) at different processed levels and soaking temperatures. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 3, p. 330 - 338, 2018.
- LEON, A. E. **De tales harinas, tales panes: granos, harinas y productos de panificación em Iberoamérica**. Córdoba, 480p. 2007.
- LÓPEZ LÓPEZ, L. R.; ULLOA, J. A.; ROSAS ULLOA, P.; RAMÍREZ RAMÍREZ, J. C.; SILVA CARRILLO, Y.; QUINTERO RAMOS, A. Modelling of hydration of bean (*Phaseolus vulgaris*): effect of the low-frequency ultrasound. **Italian Journal of Food Science**, v. 29, n. 2, p. 288-301, 2017.
- LYONS, G.; ORTIZ-MONASTERIO, I.; STANGOULIS, J.; GRAHAM, R. Selenium concentration in wheat grain: is there sufficient genotypic variation to use in breeding? **Plant and Soil**. v. 269, p. 369-380, 2005.

- MARQUES, B. C.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Hydration kinetics, physicochemical composition, and textural changes of transgenic corn of Flint, semi-flint, and dente varieties. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 1; p. 88-93, 2014.
- MASKAN, M. Effect of maturation and processing on water uptake characteristics of wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 51-57, 2001.
- MASKAN, M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52, p. 337-341, 2002.
- MATTIODA, F.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Evaluation of water diffusivity in wheat hydration (*Triticum spp*): Isothermal and periodic operation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 4, e12683, 2018.
- MAYOLLE, J. E.; LULLIEN-PELLERIN, V.; CORBINEAU, F.; BOIVIN, P.; GUILLARD, V. Water diffusion and enzyme activities during malting of barley grains: A relationship assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 358–365, 2012.
- MCMINN, W. A.; MAGEE, T. R. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 157–165, 2003.
- MERCIER, S.; VILLENEUVE, S.; MONDOR, M.; MORESOLI, C.; MARCOS, B. Modeling of the water absorption during the steeping of yellow peas. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 20–28, 2015.
- MIANO, A. C.; AUGUSTO, P. E. D. The ultrasound assisted hydration as an opportunity to incorporate nutrients into grains. **Food Research International**, v. 106, p. 928 – 935, 2018.
- MIANO, A. C.; IBARZ, A.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound technology enhances the hydration of corn kernels without affecting their starch properties. **Journal of Food Engineering**, v. 197, p. 34–43, 2017.
- MIANO, A. C.; IBARZ, A.; AUGUSTO, P. E. D. The Hydration of Grains: A Critical Review from Description of Phenomena to Process Improvements. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, p. 352 - 370, 2018.
- MIANO, A. C.; SABADOTI, V. D; AUGUSTO, P. E. D. Enhancing the hydration process of common beans by ultrasound and high temperatures: Impact on cooking and thermodynamic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 225, p. 53–61, 2018.
- MIANO, A. C.; GARCÍA, J. A.; AUGUSTO P. E. D. Correlation between morphology, hydration kinetics and mathematical models on Andean lupin (*Lupinus mutabilis Sweet*) grains. **LWT- Food Science and Technology**, v. 61, 290–98, 2015.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 13-18, 2005.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M.. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Food Science and Technology**, v. 33, p. 690–698, 2013.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Effect of time and temperature on the hydration process of barley grains. **Heat and Mass Transfer**, v. 51, n. 3, p. 363–372, 2015.
- MUNSON-MCGEE, S. H. Moisture profiles during intermittent soaking of an oblate spheroid. **Journal of Food Engineering**, v. 125, p. 77-83, 2014.

- MURAMATSU, Y.; TAGAWA, A.; KASAI, T.; TAKEYA. Volume changes of wheat and barley soaking in water. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p.364-369, 2006.
- NAVIGLIO, D.; FORMATO, A.; PUCILLO, G. P.; GALLO, M. A cyclically pressurized soaking process for the hydration and aromatisation of cannellini beans. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 765–74, 2013.
- NICOLIN, D. J.; COUTINHO, M. R.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Hsu model analysis considering grain volume variation during soybean hydration. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 496–504, 2012.
- NICOLIN, D. J.; MARQUES, B. C.; BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Modeling rice and corn hydration kinetic by Nicolin–Jorge model. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, e12588, 2017.
- OLI, P.; WARD, R.; ADHIKARI, B.; TORLEY, P. Colour change in rice during hydration: Effect of hull and bran layers. **Journal of Food Engineering**, v. 173, p. 49–58, 2016.
- OLIVEIRA, A. L.; COLNAGHI, B. G.; SILVA, E. Z. DA; GOUVÊA, I. R.; VIEIRA, R. L.; AUGUSTO, P. E. D. Modelling the effect of temperature on the hydration kinetic of adzuki beans (*Vigna angularis*). **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 4, p. 417–420, 2013.
- OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, R. M. M.; COUTINHO, M. R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 12-18, 2009.
- OROIAN, M. The temperature hydration kinetics of *Lens culinaris*. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 16, p. 250–256, 2017.
- OULAHNA, D.; HEBRARD, A.; CUQ, B.; ABECASSIS, J.; FAGES, J. Agglomeration of durum wheat semolina: Thermodynamic approaches for hydration properties measurements. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 619–626, 2012.
- PAQUET-DURAND, O.; ZETTEL, V.; KOHLUS, R.; HITZMANN, B. Optimal design of experiments and measurements of the water sorption process of wheat grains using a modified Peleg model. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 166–171, 2015.
- PATERO, T.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound (US) enhances the hydration of sorghum (*Sorghum bicolor*) grains. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 11–15, 2015.
- PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, 1988.
- PENG, M.; GAO, M.; ABDEL-AAL, E. S. M.; HUCL, P.; CHIBBAR, R. N. Separation and characterization of A- and B- type starch granules in wheat endosperm. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 375-379, 1999.
- PIERGIOVANNI, A. R. Kinetic of water adsorption in common bean: considerations on the suitability of Peleg's model for describing bean hydration. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, p. 447–452, 2011.
- POLETTI, S.; GRUISSEM, W.; SAUTTER, C. The nutritional fortification of cereals. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 15, p. 162-165, 2004.
- POMERANZ, Y. **Wheat: Chemistry and Technology**. AACC, St. Paul, 3 ed. 821p., 1978.
- POPPER, L.; SCHÄFER, W.; FREUND, W. **Future of Flour – A Compendium of Flour Improvement**. Kansas City: Agrimedia, 2006. 325p.
- POSNER, E.; HIBBS, A. N. **Wheat Flour Milling**. AACC, St. Paul. 341p. 1997.

- PRAMIU, P. V.; RIZZI, R. L.; DO PRADO, N. V.; COELHO, S. R. M.; BASSINELLO, P. Z. Numerical modeling of chickpea (*Cicer arietinum*) hydration: The effects of temperature and low pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 112–123, 2015.
- PRAMIU, P. V.; RIZZI, R. L.; ANTUNES, F. C. A.; DENES, F. M.; COELHO, S. R. M. Solutions and parameterizations of common bean (*Phaseolus vulgaris*) rehydration models at different temperatures and pressures. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, e13376. 2017.
- PRASAD, K.; VAIRAGAR, P. R.; BERA, M. B. Temperature dependent hydration kinetics of *Cicer arietinum* splits. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 483–488, 2010.
- PROM-U-THAI, C.; FUKAI, S.; GODWIN, D.I.; RERKASEM, B.; HUANG, L. Iron-fortified parboiled rice—A novel solution to high iron density in rice-based diets. **Food Chemistry**, v. 110, p. 390–398, 2008.
- PROM-U-THAI, C.; RERKASEM, B.; CAKMAK, I.; HUANG, L. Zinc fortification of whole rice grain through parboiling process. **Food Chemistry**, v. 120, n. 3, p. 858–863, 2010.
- QUAGLIA, G. **Ciencia y tecnología de la panificación**. Zaragoza: Acribia, 1991. 485p.
- RAMASWAMY, R.; BALASUBRAMANIAM, V. M.; SASTRY, S. K. Effect of high pressure and irradiation treatments on hydration characteristics of navy beans. **International Journal of Food Engineering**, v. 1, n. 4, 2005.
- RAMOS, A. P.; GUERRERO, K. M. L.; ROMERO, J. T.; LOPES FILHO, J. F. Hydration kinetics of four quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*) varieties. **Revista colombiana de investigaciones agroindustriales**, v. 3, p. 23–33. 2016.
- RANJBARI, A.; KASHANINEJAD, M.; AALAMI, M.; KHOMEIRI, M.; GHAREKHANI, M. Effect of ultrasonic pre-treatment on water absorption characteristics of chickpeas (*Cicer arietinum*). **Latin American Applied Research**, v. 43, p. 153–159, 2013.
- RATHJEN, J. R.; STROUNINA, E. V.; MARES, D. J. Water movement into dormant and non-dormant wheat (*Triticum aestivum L.*) grains. **Journal of Experimental Botany**, v. 60, n. 6, p. 1619–1631, 2009.
- RESIO, A. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Hydration kinetics of amaranth grain. **Journal of Food Engineering**, v. 72, p. 247–253, 2006.
- ROLÉE, A.; LE MESTE, M. Thermomechanical behavior of concentrated starch-water preparations. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 581–588, 1997.
- ROMERO, J. A. da S.; OMOTO, E. S.; CONCEIÇÃO, W. A. dos S.; COUTINHO, M. R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Estudo da secagem de soja em operação periódica. COBEQ XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, Brasil, Setembro, 2010.
- ROSICKA - KACZMAREK, J.; MAKOWSKI, B.; NEBESNY, E.; TKACZYK, M.; KOMISARCZYK, A; NITA, Z. Composition and thermodynamic properties of starches from facultative wheat varieties. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 66–76, 2016.
- SALES, M. C.; PEDRAZA, D. F. Parâmetros bioquímicos do estado nutricional de micronutrientes e seu significado para as ações de saúde pública. **Revista Espaço para a Saúde**, v. 14, n. 1 e 2, p. 94–103, 2013.
- SGARBIERI, V. C. **Proteínas em alimentos proteicos**. São Paulo: Varela, 1996. 517p.

- SHAF AEI, S. M.; MASOUMI, A. A.; ROSHAN, H. Analysis of water absorption of bean and chickpea during soaking using Peleg model. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Science**, v. 15, n. 2, p. 135 – 144, 2014.
- SHARANAGAT, V. S.; KANSAL, V.; KUMAR, K. Modeling the effect of temperature on the hydration kinetic whole moong grain. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 3, p. 268 – 274, 2016.
- SILVESTON, P. L.; HUDGINS, R. R. **Periodic operation of reactors**. Elsevier, 775p. 2013.
- SIRISOONTARALAK, P.; LIMBOON, P.; JATUWONG, S.; CHAVANALIKIT, A. Effects of soaking and acidification on physicochemical properties of calcium-fortified rice. **Journal of the Science of Food Agriculture**, v. 95, 2015.
- SOLOMON, W. Hydration kinetics of roasted lupin (*Lupinus albus*) seeds. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 33, p. 214–25, 2009.
- SOPADE, P. A.; AJISEGIRI, E. S.; BADAU, M. H. The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 15, n. 4, p. 269–283, 1992.
- SUMCZYNSKI, D.; BUBELOVA, Z.; SNEYD, J.; ERB-WEBER, S.; MLCEK, J. Total phenolics, flavonoids, antioxidant activity, crude fibre and digestibility in non-traditional wheat flakes and muesli. **Food Chemistry**, v. 174, p. 319–325, 2015.
- SUMCZYNSKI, D.; KOUBOVÁ, E.; SNEYD, J.; ERB-WEBER, S.; ORSAVOVÁ, J. Preparation of non-traditional Dickkopf and Richard wheat flakes: Phenolic and vitamin profiles and antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 90, p. 31–37, 2018.
- TAIWO, K. A.; AKANBI, C. T.; AJIBOLA, O. O. Regression relationships for the soaking and cooking properties of two cowpea varieties. **Journal of Food Engineering**, v. 37, n. 3, p. 331–344, 1998.
- TUNDE-AKINTUNDE, T. Y. Water absorption characteristics of nigerian Acha (*Digitaria exilis*). **International Journal of Food Engineering**, v. 6, n. 5, p. 1 – 10, 2010.
- TURHAN, M.; SAYER, S.; GUNASEKARAN, S. Application of Peleg model to study water absorption in bean and chickpea during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 153–159, 2002.
- UENO, S.; SHIGEMATSU, T.; KARO, M.; HAYASHI, M.; FUJI, T. Effects of high hydrostatic pressure on water absorption of adzuki beans. **Foods**, v. 4, p. 148–58, 2015.
- ULLOA, J. A.; ENRÍQUEZ LÓPEZ, K. V.; CONTRERAS MORALES, Y.B.; ROSAS ULLOA, P.; RAMÍREZ RAMÍREZ, J. C.; ULLOA RANGEL, B. E. Effect of ultrasound treatment on the hydration kinetics and cooking times of dry beans (*Phaseolus vulgaris*). **CyTA - Journal of Food**, v. 13, n. 4, p. 588 – 596, 2015.
- USDA–United States Department of Agriculture, 2017. Disponível em <http://www.fas.usda.gov/grain/default.asp> Accessed on Mar 05, 2017.
- VENGAIAH, P. C.; RAIGAR, R. K.; SRIVASTAV, P. P.; MAJUMDAR, G. C. Hydration characteristics of wheat grain. **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, v. 14, n. 1, 2012.
- VERMA, R.; PRASAD, S. Kinetics of absorption of water by maize grains. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 395–400, 1999.
- WIESER, H. Chemistry of gluten proteins. **Food Microbiology**, v. 24, p. 115-119, 2007.

- YADAV, B. K.; JINDAL, V. K. Water uptake and solid loss during cooking of milled rice (*Oryza sativa* L.) in relation to its physicochemical properties. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 46–54, 2007.
- YILDIRIM, A.; ÖNER, M. D.; BAYRAM, M. Modeling of water absorption of ultrasound applied chickpeas (*Cicer arietinum* L.) using Peleg's equation. **Journal of Agricultural Science**, v. 16, p. 278–86, 2010.
- YILDIRIM, A. Hydration Kinetics of Some Durum and Bread Wheat Varieties Grown in South-Eastern Region of Turkey. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 39, n. 5, p. 743 – 751, 2017.
- YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 761–771, 2007.
- YU, L.; ZHOU, K. Antioxidant properties of bran extracts from 'Platte' wheat grown at different locations. **Food Chemistry**, v. 90, n. 1-2, p. 311-316, 2004.
- ZANELLA-DÍAZ, E.; MÚJICA-PAZ, H.; SOTO-CABALLERO, M. C.; WELTI-CHANE, J.; VALDEZ-FRAGOSO, . Quick hydration of tepary (*Phaseolus acutifolius* A. Gray) and pinto beans (*Phaseolus vulgaris* L.) driven by pressure gradients. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, p. 800–805, 2014.
- ZHAO, H.; YANG, Z.; TAO, Z. Drying Kinetics of Continuous and Intermittent Heat Pump Drying of Green Soybean Seeds. **International Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 11, p. 1–15, 2017.